

Pedro Carrión Lozoya

**ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES
METALOCENO SOPORTADOS**

I.S.B.N. Ediciones de la UCLM
84-8427-460-8



Ediciones de la Universidad
de Castilla-La Mancha

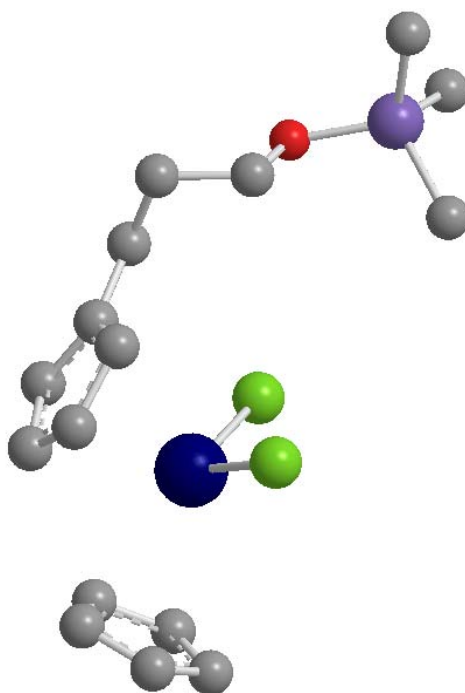
Cuenca, 2006



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE CIUDAD REAL
Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica



ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES METALOCENO SOPORTADOS



PEDRO CARRIÓN LOZOYA
Ciudad Real, Diciembre 2005

D. ANTONIO OTERO MONTERO, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Castilla-La Mancha.

D. FERNANDO CARRILLO HERMOSILLA, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Castilla-La Mancha.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado: **"ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES METALOCENO SOPORTADOS"**, el cual constituye la Memoria que presenta el licenciado **Pedro Carrión Lozoya** para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Castilla-La Mancha, ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de Ciudad Real, cumpliendo todos los requisitos.

Y para que así conste, expiden y firman el presente Certificado en Ciudad Real a 2 de Noviembre de 2005:

Fdo.: Prof. Dr. Antonio Otero Montero

Fdo.: Dr. Fernando Carrillo Hermosilla

Esta Memoria está dedicada a mis padres. A ellos les debo todo aquello en lo que me he convertido y sé que jamás podría encontrar a nadie que pudiera igualarse con ellos. Gracias a su amor y cariño, a su forma de educarme, sin imponerme nada, sin exigirme nada, dándome siempre libertad para que hiciera lo que consideraba oportuno, pero a la vez dándome unos valores que son el mayor tesoro que poseo, por compartir mis ilusiones y problemas, por alentarme en todo momento para la realización de mis metas. A ellos estaré eternamente agradecido.

A mi familia por siempre.

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

Un capítulo aún más extenso que esta Memoria haría falta para poder recordar y agradecer la ayuda y apoyo prestados por todos aquellos que forman ya parte de una historia para la que no encuentro palabras suficientes para narrarla.

En primer lugar, cabría destacar la actuación de la Doctora Edelmira Valero, quien inició mi curiosidad y entusiasmo en el mundo de la investigación. Gracias a ella y a todo el grupo de investigación del departamento de Química-Física de la Escuela Politécnica Superior de Albacete descubrí las oportunidades de este mundo.

Pero los vientos, caprichosos, cambiaron el rumbo de mi vida y me llevaron hacia un nuevo horizonte en el área de Química Inorgánica en Ciudad Real, bajo la supervisión del Doctor Fernando Carrillo. Gracias a su tutela, su apoyo y su paciencia se ha conseguido realizar el trabajo que aquí se expone. A él debo agradecer su genialidad, ya no solo por sus conocimientos, sino por su capacidad de transmitirlos, de los que espero que algunos permanezcan en mí. La supervisión de este trabajo también fue realizada por el Profesor Antonio Otero, cuya ayuda ha sido imprescindible por sus ánimos para realizar el presente Trabajo. También agradecer al Profesor Antonio Antiñolo la ayuda prestada al estar siempre presente.

Tampoco puedo dejar de mostrar mi gratitud a todos los profesores del Área: Elena, Juan, Rafa, Mabel, Ana, Santiago, Agustín, Félix y Blanca, por aportar su grano de arena para equilibrar la balanza de locura y sensatez dentro del laboratorio, aunque no todos aportan por igual en cada plato de la balanza.

Un punto importante de este proyecto es mi beca, financiada por Repsol-YPF. Proyecto que avanza gradualmente dando unos pequeños pasos para conseguir un gran logro. Estos pasos han sido

siempre supervisados por el Doctor José Sancho, quien no sólo ha luchado por el bien de su empresa, sino también por el de la nuestra, para conseguir una investigación que pueda ser encauzada al mundo científico y a la industria.

A lo largo de todo este tiempo, mucha es la gente que ha pasado por el laboratorio y mucha es la gente que ha dejado su huella. En especial han dejado su huella Carlos, Elena y Rosa cuya amistad y apoyo han sido de un valor sin igual durante el día a día. Una amistad que nunca dejará lugar al olvido a pesar de la distancia y del tiempo.

También han dejado una pequeña marca mis chicas, las cuales todas tienen su don especial. Así, Rebe siempre me guarda una sonrisa incluso para los momentos más difíciles; Marga, a quien nunca podré negar nada, con una alegría contagiosa y siempre haciéndose querer. Isa con su peculiar forma de ver la vida, que siempre hace que sea todo un poco mejor. Emilia, luchadora como ella sola, de la que aprender que la más pequeña semilla alberga toda la fuerza de la vida. Sonia, que siempre ha tenido que aguantarme mucho, con paciencia y tesón, mostrando que jamás se debe perder la paciencia. Noelia, con quien siempre se puede compartir cualquier tontería gracias a que aún conserva a una niña en su interior y que siempre debe permanecer en ella. Pili, que gracias a su inocencia ha mostrado que se puede apreciar incluso la cosa más sencilla. Y Laura, que aunque no sale de su “mundo” siempre está para todo.

Pero en el laboratorio no sólo tenemos a unas preciosas chicas que trabajan con gran tesón, sino que también tenemos unos chicos de los que nunca me podré olvidar. Así está Pedro (Món), que lucha contra marea para intentar vencerme sin apenas éxito en duelos dialécticos, pero que cada batalla que gana vale por diez, haciendo que mi mente se agilice cada vez más. Iván (Tali), con quien la diversión está asegurada, un ejemplo a seguir en su forma de disfrutar la vida. Y Paco, cuya colleja ya debe estar cansada de mí, y siempre me muestra paciencia como a un niño pequeño.

Tampoco debo olvidar a aquellos que ya pasaron por este laboratorio: Mari Carmen, Luisfer, Agustín C., Santi, Bea, Antoñito, Pichin. Y a mis chicos orgánicos, con quienes empecé la carrera: Guerra, Viki y Marian. A César, Rían y aquellos cuyos nombres ya no me vienen a la cabeza.

También quiero destacar a la gente que fuera del ámbito de mi laboratorio también me han apoyado y ayudado en todo momento en otros aspectos de mi vida, que no son menos importantes, ya que me han dado la fuerza suficiente para seguir adelante. Así, he de destacar a Manu y a Oscar, con quienes he aprendido muchísimo de esta vida para seguir adelante, a pesar de todos los obstáculos que se

interpongan en mi camino. Bea A. y Bea B., con quienes he vivido grandes y enriquecedoras experiencias y que desde la distancia me han enseñado a tener siempre cerca a los míos, a mi gente. Ellas nunca me han fallado. Y por supuesto mi rosa de azafrán, Ana Mari, cuyo camino se cruzó con el mío hace mucho tiempo y siempre hemos estado el uno al lado del otro a pesar del espacio y del tiempo, con quien comparto la ilusión de la vida, ya que me ha enseñado a ser siempre agradecido con todo lo que la vida me da.

A todos ellos quiero darles las gracias.

Pedro Carrión Lozoya

ÍNDICE

ÍNDICE

ABREVIATURAS.....	1
OBJETIVOS.....	5
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	9
1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	11
2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	13
3. CATALIZADORES METALOCENO.....	15
3.1. Catalizadores Metalloceno del Grupo 4.....	17
3.2. Cocatalizadores.....	19
3.3.1. MAO.....	19
3.3.2. Cocatalizadores de boro.....	29
3.3. Mecanismos de polimerización.....	31
4. CATALIZADORES SOPORTADOS.....	35

4.1. Por qué se debe soportar el catalizador	35
4.2. Métodos de heterogeneización	37
4.3. Características del catalizador soportado ...	51
4.4. La sílice	54
4.5. Sílices modificadas	56
4.6. Metalocenos con anillos ciclopentadienilo funcionalizados con cadenas con elementos σ -dadores	62
 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	69
1. MATERIALES.....	71
2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES ...	72
2.1. Sílice no modificada	72
2.2. Sílices modificadas con organosilanos	72
2.3. Sílices modificadas con MAO	73
3. CARACTERIZACIÓN	73
3.1. Espectroscopía Infrarroja-Transformada de Fourier (FT-IR)	73
3.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	75
3.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	75

3.4. Análisis Elemental	77
3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)....	
.....	77
4. ENSAYOS DE POLIMERIZACIÓN	77
5. PREPARACIÓN DE	
[Cp(CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃)]CpZrMe ₂	78
 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	79
1. FIJACIÓN DE LOS COMPLEJOS	
[Cp(CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃)]CpZrCl ₂ Y Cp ₂ ZrCl ₂	
SOBRE SiO ₂	81
1.1. Estudio mediante Espectroscopía FT-IR	
“ <i>in situ</i> ”	81
1.2. Isoterma de adsorción	88
1.3. Comparación con modelos moleculares	92
1.4. Ensayos de polimerización. Estudio del efecto	
en la actividad de distintos parámetros	95
1.4.1. Efecto de la concentración de metalloceno	
sobre la superficie de la sílice	96
1.4.2. Efecto del tipo de agitación	97
1.4.3. Efecto de la temperatura de	
polimerización.....	99

1.4.4. Efecto de la temperatura de deshidroxilación de la sílice	99
1.4.5. Efecto de la temperatura de fijación del metalloceno sobre la sílice.....	101
1.4.6. Efecto de la relación Al/Zr en la activación.....	102
1.5. Estudios de Espectroscopía UV-Vis	103
1.6. Síntesis y caracterización del complejo [Cp(CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃)]CpZrMe ₂	113
2. FIJACIÓN DE LOS METALOCENOS SOBRE SÍLICES MODIFICADAS	123
2.1. Sílice modificada con EtOSiMe ₃	123
2.2. Sílice modificada con (Me ₃ Si) ₂ O	126
2.3. Sílice modificada con (Me ₃ Si) ₂ NH.....	129
2.4. Estudios de los análisis elementales de la muestras	131
2.5. Estudio de la eliminación de ClSiMe ₃	134
2.6. Ensayos de polimerización	135
3. DERIVADOS DE BORO COMO COCATALIZADORES	137
3.1. Uso de B(C ₆ F ₅) ₃ como cocatalizador	137

3.2. Uso de $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ como cocatalizador	143
4. SÍLICE MODIFICADA CON MAO	148
5. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS. ESTUDIOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	154
CONCLUSIONES	165
BIBLIOGRAFÍA	169

ABREVIATURAS

ABREVIATURAS

1	Cp ₂ ZrCl ₂
¹³C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
¹H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
BrN	[HNMe ₂ Ph] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻
COSY	2D Homonuclear Chemical Shift Correlation
Cp	η ⁵ -Ciclopentadienilo
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
Et	Etilo
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
g-HSQC	Gradient-Heteronuclear Sensitive Quantum Correlation
HMDZA	Hexametildisilazano
Ind	η ⁵ -Indenilo
K	Grados Kelvin
η⁵	Coordinación Pentahapta

λ	Longitud de Onda
m	Multiplete (RMN)
MAO	Metilaluminoxano
Me	Metilo
MHz	Megahertzios
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
PE	Polietileno
PMHS	Polimetilhidrosiloxano
ppm	Partes por millón
Pr	Propilo
RY1	$[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrCl}_2$
RY1Me₂	$[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrMe}_2$
s	Singlete (RMN)
SiO₂(T)	Sílice deshidroxilada a la temperatura T (K)
THF	Tetrahidrofurano
TIBA	Triisobutilaluminio
Tm	Tonelada
TMA	Trimetilaluminio
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Una de las líneas de nuestro Grupo de Investigación estudia la síntesis y caracterización de nuevos complejos metaloceno y su aplicación en polimerización catalítica de olefinas, tanto en condiciones homogéneas, como soportados.

En esta Memoria se ha realizado un estudio comparativo entre el complejo metaloceno $[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrCl}_2$ (**RY1**), sintetizado y caracterizado por Repsol-YPF, y el metaloceno equivalente sin sustituyente en el anillo, Cp_2ZrCl_2 . El objetivo de este estudio es ver la mejora que aporta la introducción del sustituyente $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ en un anillo ciclopentadienilo para la heterogeneización del metaloceno y la polimerización catalítica de olefinas en un medio heterogéneo.

Para ello, se ha estudiado el modo de fijación del metaloceno sobre un soporte común, la sílice. Esta fijación se ha realizado por impregnación directa del metaloceno sobre el soporte deshidroxilado, sin tratamiento previo, y sobre otros modificados, para una mayor comprensión del modo de fijación del metaloceno al soporte.

Para el seguimiento de las reacciones de fijación del metaloceno, activación y polimerización catalítica de etileno se han utilizado las técnicas de espectroscopía infrarroja y ultravioleta-visible.

También se ha estudiado, del mismo modo, la forma de obtener un catalizador heterogéneo para la polimerización de olefinas, basado en el complejo **RY1**, que sea lo más activo posible. Para ello se ha estudiado el uso de otros cocatalizadores y la utilización de otro método de fijación del catalizador, fijando previamente el cocatalizador y posteriormente el metaloceno.

La Memoria se divide en un apartado de Antecedentes Bibliográficos, donde se introduce a la catálisis con metalocenos y se describe el “estado del arte” de los catalizadores metaloceno soportados, desde el punto de vista académico. Posteriormente, se realiza una Discusión de Resultados, con su correspondiente Procedimiento Experimental. Finalmente, se exponen las Conclusiones obtenidas del estudio realizado.

Este trabajo forma parte de la investigación que se desarrolla dentro de un proyecto financiado por Repsol-YPF, titulado “Síntesis y Caracterización de Metalocenos Soportados”.

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

Los polímeros, macromoléculas formadas por la unión entre sí de moléculas más pequeñas llamadas monómeros, son ampliamente utilizados en la vida diaria con propiedades y aplicaciones variadas.

En la naturaleza, se presentan polímeros de importancia como el algodón, el cual está formado por celulosa, o la lana, proteína del pelo de las ovejas. Los polímeros naturales incluyen también al ARN y al ADN, vitales en genes y en los procesos de la vida. Además, el ARN mensajero es el que hace posible la existencia de las proteínas, los péptidos y las enzimas, los cuales son también polímeros naturales. Otros polímeros naturales son también los polisacáridos (azúcares) y los polipéptidos como la seda o la queratina.

Por otro lado, existen los polímeros sintéticos, entre los cuales se encuentran las poliolefinas, donde la más destacable es el polietileno, el polímero sintético más ampliamente utilizado. El consumo de polietileno a nivel mundial fue superior a 50 millones de toneladas en el año 2000, y el crecimiento anual esperado en los cinco años siguientes es del 6%.^{1,2} El polietileno ha sido muy usado debido a su estabilidad química y al gran rango de propiedades físicas que lo hacen apropiado para un gran número de aplicaciones. Las variaciones en la estructura molecular dan lugar a este rango de aplicaciones. Se han dado grandes cambios para controlar la estructura molecular en la producción a gran escala de polietileno desde la primera producción industrial de polietileno de baja densidad en los años 30,³ hasta, por ejemplo, el gran

cambio ocurrido en los años 70 con la producción comercial de polietileno lineal de baja densidad. En la actualidad, se están comercializando nuevos tipos de polietilenos, cuya producción se va incrementando cada año entre un 15 y un 20%.⁴

Los polímeros se pueden sintetizar por distintas rutas. La primera clasificación de estas reacciones fue realizada por Carothers en 1929 basándose en la composición o estructura del polímero. Según esta clasificación, las reacciones de polimerización se dividen en poliadiciones (por adición) y policondensaciones (por condensación). La poliadición se da en monómeros que contengan, al menos, un doble enlace y la cadena polimérica se forma por la apertura de éste, adicionando un monómero seguido de otro. En la policondensación, la reacción ocurre entre monómeros que poseen dos o más grupos funcionales, dando también lugar, casi siempre, a moléculas de bajo peso molecular, como agua o amoníaco, como subproducto.

En 1953, Flory generalizó y perfeccionó esta clasificación utilizando como criterio el mecanismo de reacción, dividiendo las reacciones en polimerizaciones en cadena y en etapas, que corresponden, respectivamente, a las poliadiciones y policondensaciones.

En las polimerizaciones en cadena nos encontramos que se pueden distinguir las fases de iniciación, propagación y terminación del polímero. La iniciación de una polimerización en cadena puede ser inducida por calor, por agentes químicos (iniciadores) o por radiación (ultravioleta y rayos γ). Cuando la iniciación se da por calor o radiación proporciona una homólisis del doble enlace del monómero, siguiéndose así un mecanismo de reacción vía radicales libres, mientras que en la iniciación química (la que se emplea en la mayoría de las industrias), se consigue con iniciadores, sustancias que pueden provocar tanto la homólisis como la heterólisis del doble enlace. En el caso de que la polimerización sea iniciada por un iniciador radical, se llama polimerización radical; en el caso de que el iniciador sea un catión se denomina catiónica; si el iniciador es un anión la polimerización se llamará aniónica. Finalmente, la polimerización puede darse por coordinación, donde los iniciadores son complejos constituidos por metales de transición.

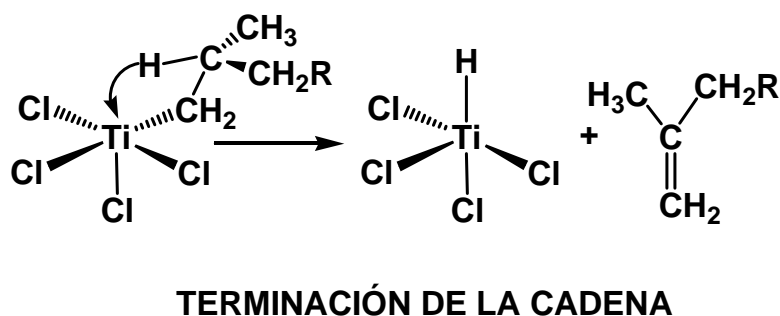
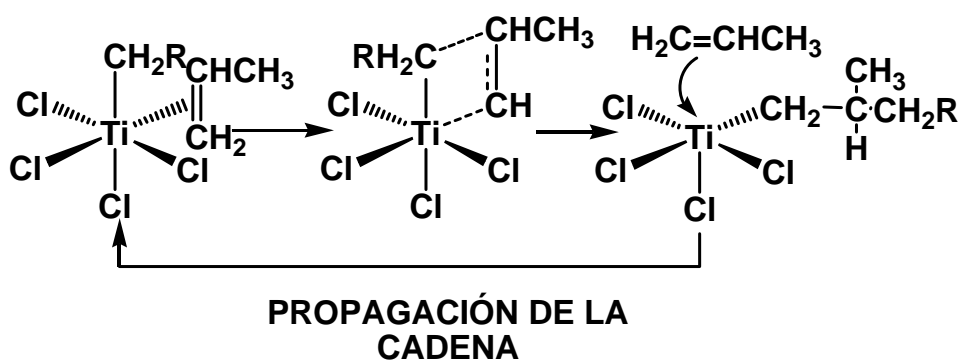
2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

En 1953, mientras realizaba una investigación básica sobre las reacciones de compuestos organometálicos de aluminio, el químico alemán Karl Ziegler, que trabajaba en el instituto Max Planck para la investigación del carbón en Mulheim, descubrió que al añadir sales de determinados tipos de metales como el titanio o el circonio a estos compuestos, se convertían en catalizadores de gran actividad para la polimerización del etileno en condiciones relativamente suaves.^{5,6} Además, los polímeros formados mediante este método presentaban cadenas más largas y lineales que los obtenidos sin el catalizador, por lo que sus propiedades, tales como la resistencia, dureza e inercia química, eran significativamente superiores, y resultaban de gran utilidad para numerosas aplicaciones. Así, Ziegler descubrió que los haluros de metales de transición, por ejemplo, TiCl_4 , catalizaban la polimerización de etileno en presencia de un alquilo de aluminio. Es éste un proceso de catálisis heterogénea, que transcurre en sitios específicos del catalizador donde el metal se encuentra coordinativamente insaturado.

Basándose en el descubrimiento de Ziegler, el químico italiano Giulio Natta, del Instituto Politécnico de Milán, demostró en 1954 que catalizadores similares resultaban eficaces en la polimerización del propileno.^{7,8} Estos catalizadores se obtuvieron a partir de metales de transición y Natta los aplicó a la polimerización catalítica de propileno, estableciendo la relación entre la estructura estereoquímica del catalizador y las propiedades del polímero. Desde ese momento, la polimerización general de alquenos con haluros metálicos activados por alquilos de aluminio es conocida como “Polimerización Ziegler-Natta” (**Esquema 1**).

Desde 1955, se ha producido una verdadera evolución hacia las nuevas generaciones de catalizadores y materiales poliolefinicos. El desarrollo de los catalizadores heterogéneos ha permitido la creación de tres generaciones de catalizadores Ziegler-Natta, siempre basados en el titanio:

- 1ª generación: $\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$
- 2ª generación: $\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_3 + \text{Base de Lewis (PR}_3, \text{NR}_3, \text{R}_2\text{O, R}_2\text{S, ésteres)}.$
- 3ª generación: $[\text{TiCl}_4 + \text{Base de Lewis interna (ejemplo: benzoato de etilo)}]/\text{MgCl}_2 + \text{AlEt}_3 + \text{Base de Lewis externa (ejemplo: R}_2\text{Si(OR')}_2).$



Esquema 1: Mecanismo de polimerización Ziegler-Natta

La reacción de polimerización en los catalizadores clásicos de 1ª y 2ª generación tiene lugar en los defectos y aristas de los cristales de TiCl_3 . En estos sistemas, existen varios tipos de centros activos y los polímeros resultantes presentan una amplia distribución de pesos moleculares. Los catalizadores de 3ª generación están formados por mezclas de TiCl_4 y una base de Lewis que son soportadas sobre MgCl_2 , siendo tratados, posteriormente, con AlEt_3 y una base externa.

A finales de los 70, Kaminsky y Sinn descubrieron que determinados catalizadores basados en la utilización de un derivado bisciclopentadienilo del grupo 4, en presencia de un nuevo alquilo de aluminio como cocatalizador, producían actividades 100 veces mayores que los utilizados hasta entonces.

En los últimos años, la investigación, tanto industrial como académica, ha conseguido un importante desarrollo de la química de los catalizadores metallocenos como un interesante instrumento en la obtención de poliolefinas. El uso de estos catalizadores para la obtención comercial de poliolefinas se realiza desde 1990, siendo de un especial interés la obtención de polietileno y polipropileno, los cuales representan un 35% de todos los termoplásticos y elastómeros que se producen a nivel mundial. Pero los metallocenos también pueden polimerizar monómeros como estireno y norbornadieno dando lugar a polímeros cuyas propiedades físicas compiten con materiales muy desarrollados industrialmente, como son el nylon, los policarbonatos y los poliésteres. La mayor facilidad para el estudio de los sistemas metallocenos, en catálisis homogénea, ha permitido el desarrollo de nuevos materiales, así como el mejor entendimiento de los mecanismos básicos responsables del crecimiento del polímero a través de los centros activos, consiguiendo un mejor control de las regio- y estereorregularidades.

3. CATALIZADORES METALOCENO

El primer metalloceno fue descubierto en 1951 en la forma de ferroceno, $\text{Fe}(\text{Cp})_2$.^{9,10} La estructura de sándwich del ferroceno fue formulada en 1952 por Wilkinson y Woodward¹¹ y tras este descubrimiento fueron establecidos un gran número de otros metallocenos.¹² El titanoceno dicloruro fue el primer metalloceno activo en polimerización de olefinas.^{13,14}

En los años 80 se producen grandes avances en la polimerización catalizada por metallocenos¹⁵⁻¹⁸ para la producción de poliolefinas. Estos catalizadores deben ser

activados mediante el uso de cocatalizadores, siendo el más utilizado el metilaluminoxano (MAO), y son capaces de mejorar las actividades de los catalizadores clásicos Ziegler-Natta, consiguiendo interesantes propiedades en los polímeros obtenidos. Aún hoy, los catalizadores metaloceno activados por MAO son un tema de extensa investigación.

El uso de metalocenos en la catálisis de poliolefinas presenta ciertas ventajas frente a los catalizadores de Ziegler-Natta, como son:

- a) La naturaleza homogénea de estos catalizadores hace que todas las moléculas en disolución den lugar a sitios activos, explicando así su enorme actividad. Esta actividad puede llegar a ser incluso 100 veces mayor que la obtenida en la catálisis convencional Ziegler-Natta o en la catálisis Phillips ($\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$).
- b) Su capacidad para polimerizar olefinas proquirales, tales como propileno, dan lugar a polímeros estereoespecíficos (isotácticos,¹⁸ sindiotácticos¹⁹ y hemi-isotácticos²⁰). Se ha comprobado que la tacticidad del polímero se encuentra controlada por la estereoquímica del catalizador. Así, metalocenos con simetría C_s dan generalmente polímeros sindiotácticos²¹ y metalocenos con simetría C_2 dan polímeros isotácticos.²²
- c) La naturaleza de estos catalizadores metaloceno, que dan lugar a centros activos de un sólo tipo, producen polímeros extremadamente uniformes y copolímeros con una estrecha distribución de pesos moleculares.²³ Mientras, los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta presentan diversos tipos de centros activos con lo que es difícil controlar la estructura del polímero final.
- d) Se puede conseguir el control de la insaturación vinílica en el polímero producido. La terminación de la cadena puede llevarse a cabo mediante una β -eliminación de hidrógeno. Esto permite obtener un doble enlace al final de la cadena del polímero, el cual puede ser usado después para posteriores funcionalizaciones y para obtener nuevos y sofisticados materiales elastoméricos.
- e) Creación de bloques alternantes. Hace diez años, Waymouth y colaboradores²⁴ consiguieron, basándose en la rotación de los anillos indenilo sustituidos,

cambiar la geometría del centro activo, produciendo bloques alternantes de polímero isotáctico y atáctico.

- f) La heterogenización de estos catalizadores produce sitios activos diferentes a los existentes en disolución y puede tener un enorme efecto en la actividad catalítica y en las propiedades del polímero así obtenido.

3.1. Catalizadores metalloceno del grupo 4

Los sistemas catalíticos basados en los metallocenos para la polimerización de alquenos consisten generalmente en compuestos de metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) activados por un cocatalizador organometálico.²⁵⁻²⁷

Los metallocenos del grupo 4 tienen varias aplicaciones potenciales aparte de la polimerización de olefinas: hidrogenación de olefinas,^{28,29} epoxidación,³⁰⁻³² isomerización,³³ alquilación de aldehidos,^{34,35} reducción de cetonas,^{36,37} catalizadores de reacciones Diels-Alder^{38,39} y oligomerización deshidrogenativa de fenilsilanos.⁴⁰

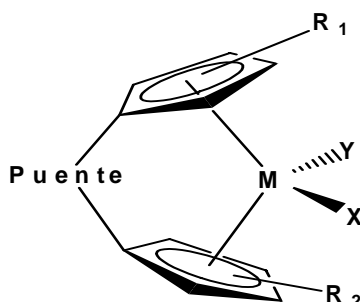
Los primeros catalizadores metalloceno del grupo 4 compuestos por Cp_2TiCl_2 y R_2AlCl , mostraron una actividad muy baja para la polimerización de etileno.⁴¹ Kaminsky y Sinn consiguieron un catalizador de actividad extremadamente alta sustituyendo el Ti por Zr y usando metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador.⁴²

Uno de los catalizadores metalloceno que posee un récord por lo que se refiere a la actividad en la polimerización del etileno es el complejo bis(fluorenilo) $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2]\text{ZrCl}_2$ que puede producir hasta 60 toneladas de polietileno por gramo de Zr y hora, a 100 °C, en tolueno y a 14 bar de etileno.⁴³

La estructura general de un precursor catalizador metalloceno del grupo 4, se muestra en la **Figura 1**.

Los complejos metallocenos del grupo 4 poseen geometría pseudotetraédrica y un número atómico efectivo de 16 electrones con una configuración electrónica d^0 . Uno de los cinco orbitales d del metal se encuentra vacante.⁴⁴ El metal de transición se encuentra unido a dos ligandos η^5 -ciclopentadienilo y dos ligandos σ - X, Y (**Figura 1**).

Los ligandos tipo ciclopentadienilo más comunes son el propio ciclopentadienilo (Cp ó $C_5H_5^-$), el pentametilciclopentadienilo (Cp* ó $Me_5C_5^-$), el indenilo (Ind ó $C_9H_7^-$) y el fluorenilo (Flu ó $C_{13}H_9^-$).



M = Ti, Zr, Hf; Puente = R_2C , R_2Si , CH_2CH_2 , etc; X, Y = halógeno, R, H;
 R_1 , R_2 = sustituyentes

Figura 1: Estructura general de un metaloceno del grupo 4

Los ligandos tipo ciclopentadienilo pueden tener sustituyentes, tales como alquilo, ariilo o grupos sililo. Estos sustituyentes en los anillos, no sólo cambian el tamaño y la forma de los ligandos, sino también las distancias de enlace Cp-M-Cp y los ángulos. El metaloceno que presenta un puente entre los dos anillos recibe el nombre de *ansa-metaloceno*. Existe una gran variedad de puentes como CMe_2 , $SiMe_2$ y C_2H_4 . Por otro lado, los sustituyentes X e Y pueden ser halógenos, alquilo, hidruros o alcóxidos, generalmente. La variación de los ligandos aromáticos, del puente y del metal modifican su actividad catalítica y las posteriores propiedades de los polímeros obtenidos y produce una gran cantidad de parámetros de control en las reacciones de polimerización en términos de estereoespecificidad (cuando se usan olefinas proquirales tales como propileno), de longitud de cadena y de generación de copolímeros.

Se pueden hacer un número de generalizaciones sobre estos catalizadores:⁴⁵

- La actividad catalítica aumenta con el incremento de la relación MAO/metal de transición. Generalmente se necesitan grandes cantidades de MAO para una buena actividad.
- El aumento de la temperatura produce una disminución de peso medio del polímero y, para catalizadores estereoespecíficos, disminuye la estereorregularidad.
- La actividad decrece generalmente en el siguiente orden: $Zr > Hf > Ti$.
- El uso de los aluminoxanos tales como el $(-EtAlO-)_n$ ó $(-^iBuAlO)_n$ y otros alquilos de aluminio da lugar a actividades inferiores.
- El peso molecular del polímero obtenido, la distribución de pesos moleculares y la microestructura (tacticidad) pueden ser controladas escogiendo el metalloceno apropiado.²⁵⁻²⁷

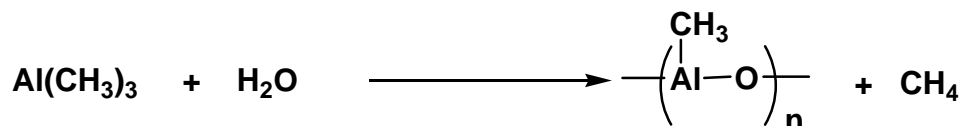
3.2. Cocatalizadores

3.2.1. MAO

Tanto los catalizadores Ziegler-Natta como los catalizadores metalloceno son inactivos por sí solos en polimerización de α -olefinas y necesitan de la presencia de un cocatalizador para formar la especie catalíticamente activa.⁴⁶ Estos cocatalizadores son derivados alquilo de aluminio. El metilaluminoxano (MAO) es el activador más comúnmente utilizado para la activación de metallocenos en la polimerización de olefinas.

Los primeros estudios realizados en los sistemas catalíticos del tipo $Cp_2TiEtCl/EtAlCl_2$,⁴⁷ mostraron que en presencia de agua aumentaba la capacidad de polimerización de etileno. En 1980, Kaminsky y Sinn⁴⁸ verificaron que tras la adición de agua al sistema Cp_2ZrCl_2 y $AlMe_3$ se obtenía un gran aumento de las actividades de polimerización de etileno y, descubrieron que este fenómeno era causado por la

formación de metilaluminoxano como un producto de hidrólisis controlada del AlMe_3 (**Esquema 2**).

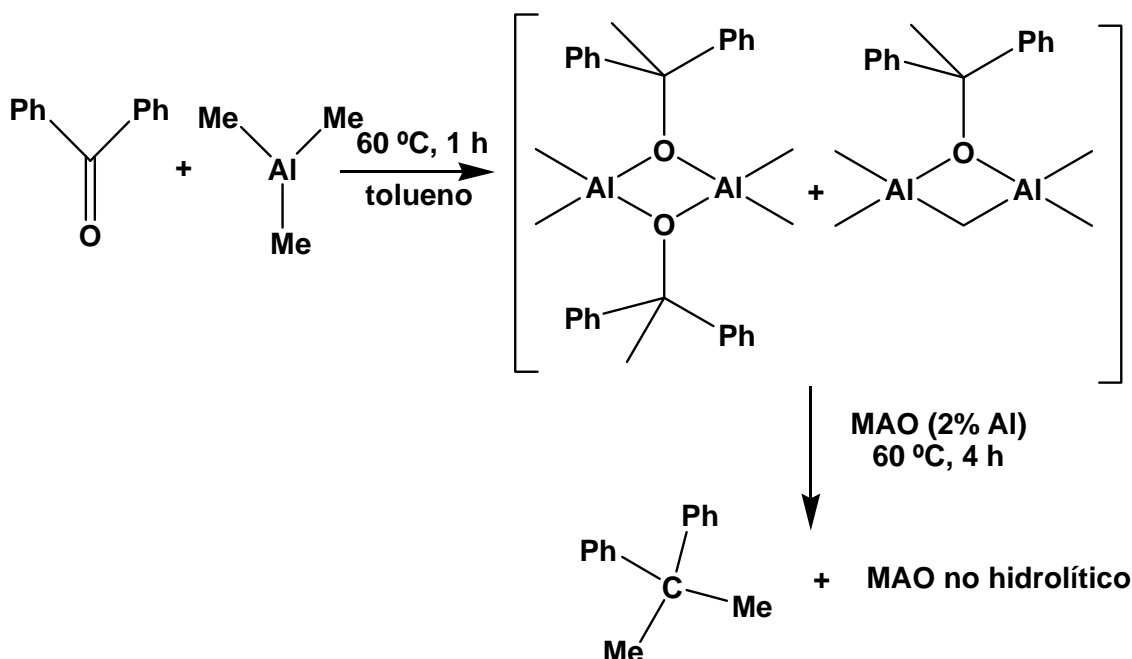


Esquema 2: Síntesis del MAO

El MAO se sintetiza normalmente por la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA) usando distintas fuentes de agua, tales como sales hidratadas o la adición directa de agua en la forma de hielo o de vapor. Debido a la naturaleza altamente exotérmica de la reacción entre el TMA y el agua, que puede dar lugar a otras reacciones no deseadas difíciles de controlar, hace que sea muy deseable explorar otros métodos para la síntesis del MAO. Algunas patentes han publicado la preparación de MAO por la reacción de TMA con compuestos que contienen oxígeno, tales como ácido fenilborónico^{49,50} o trialquilboroxino,^{51,52} las cuales describen una ruta sintética del MAO no acuosa. En la literatura reciente se ha publicado que se puede obtener MAO por la reacción entre TMA e hidróxidos metálicos como Ph_3SnOH ,⁵³ así como por descomposición térmica de $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OPh}_3)]_2$.⁵⁴ Otro método para la obtención de MAO no hidrolítico es hacer reaccionar TMA con benzofenona (**Esquema 3**).^{55,56} Con este método se producen poliolefinas con una actividad catalítica máxima para unas relaciones Al/Zr que no exceden de 150, relación que es unas 20 veces menor que la necesaria con el MAO comercial.

El metilaluminoxano es un oligómero que consta de unidades $(\text{MeAlO})_n$ ($n=5\text{-}20$) con un rango de pesos moleculares entre 800 y 1500 g/mol y es soluble en tolueno. A pesar de los intensos estudios experimentales,⁵⁷⁻⁶² teóricos⁶³⁻⁶⁵ y estudios combinados,^{66,67} el MAO sigue siendo una incógnita. La presencia de múltiples equilibrios entre los diferentes oligómeros de $(\text{MeAlO})_n$, junto con la interacción entre el MAO y el TMA, que siempre está presente en alguna magnitud en la disolución del

MAO, ha impedido su caracterización estructural experimental. Es más, estas dificultades han hecho imposible caracterizar exactamente a las especies activas e inactivas, y por tanto el estudio teórico del mecanismo de polimerización de olefinas con MAO como anión.



Esquema 3. Síntesis de MAO no hidrolítico a partir de TMA y benzofenona

Hay un amplio número de propuestas basadas en la estructura de aluminoxanos similares y estudios de modelos moleculares y se piensa que el MAO presenta estructuras con centros de aluminio tetracoordinados con un carácter latente ácido de Lewis,^{68,69} alternados con átomos de oxígeno dicoordinados, que forma cadenas lineales, cíclicas y, probablemente, “clusters”,⁷⁰ además de tener una cantidad apreciable de AlMe₃ sin hidrolizar (**Figura 2**).

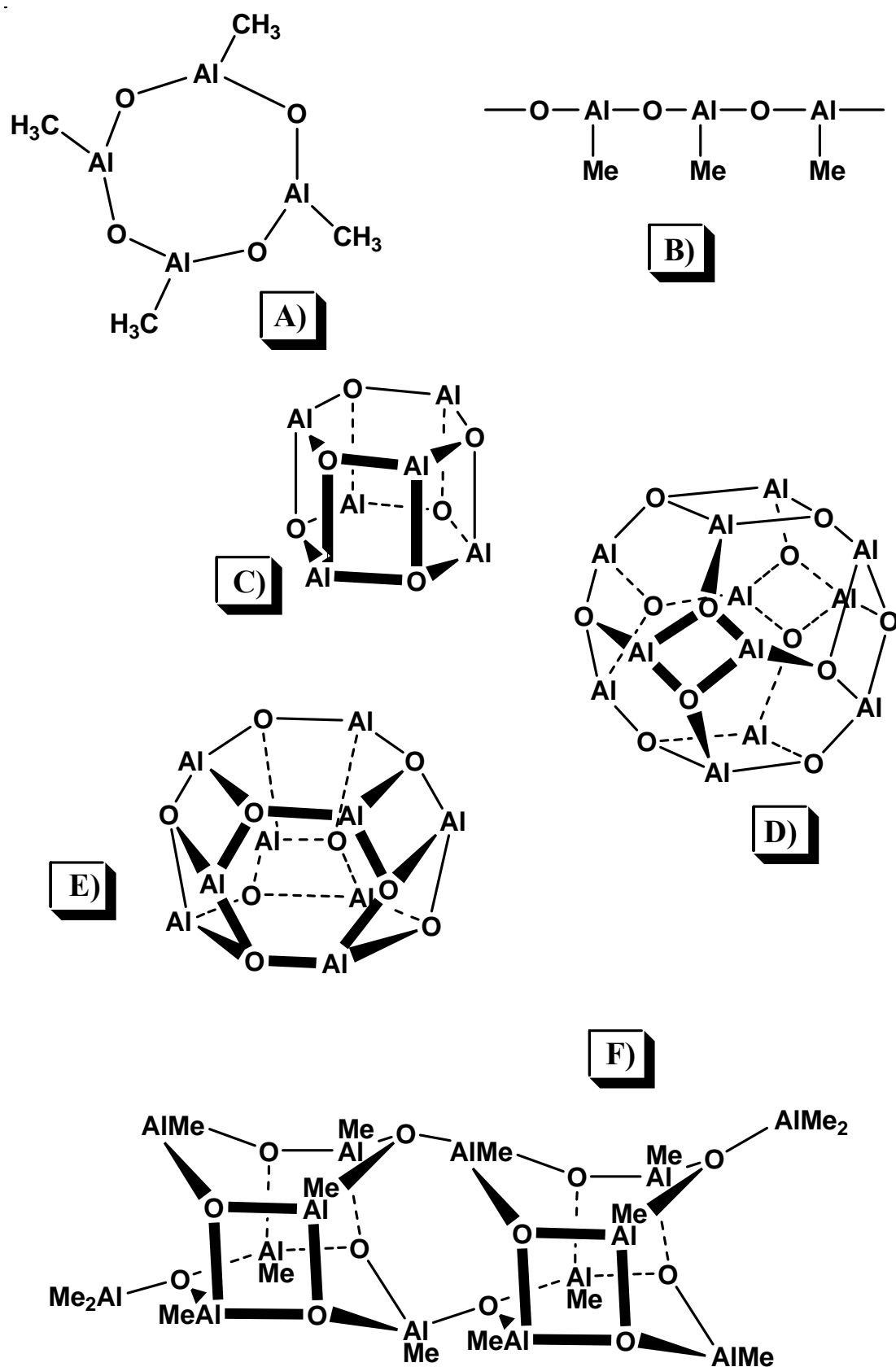


Figura 2: Estructuras propuestas del MAO

De acuerdo con Ystenes y colaboradores,⁶⁷ la especie más probable en disolución del MAO se caracteriza por la siguiente fórmula $(\text{MeAlO})_9$, dando una estructura de caja (**Figura 2 E**). Esta caja de MAO contiene átomos de oxígeno y aluminio en vértices alternativos formando anillos de cuatro y seis miembros.

La primera evidencia cristalográfica de la presencia de átomos de aluminio tetracoordinado la dio Atwood⁵⁷ con la determinación estructural del anión $(\text{Me}_{16}\text{Al}_7\text{O}_6)^-$. Este resultado animó a muchos grupos a proponer estructuras que consistían en la unión de anillos de cuatro o seis miembros o ambos.⁷⁰ La presencia de metilos puente y/o de TMA fue propuesta,⁷⁰ pero las estructuras que producían desviaban la fórmula química generalmente aceptada para el MAO “puro”, $(\text{MeAlO})_n$ donde n es siempre un número entero.

Estudios realizados por Barron y colaboradores permitieron determinar la estructura de alquilaluminoxanos al sintetizar un MAO en el que se han sustituido los grupos metilo por grupos *t*-butilo, más voluminosos $[(^t\text{Bu})\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_n$.^{71,72} En las estructuras que obtuvieron se pudo ver que el número de caras cuadradas era siempre 6, mientras que el número de caras hexagonales era igual a $n - 4$ (regla de Smith). La síntesis de estos compuestos condujo a proponer que el MAO tenía una estructura de caja tridimensional con centros de aluminio tetracoordinados puente a átomos de oxígeno tricoordinado.⁷²

Se cree que existe un equilibrio dinámico entre las diferentes estructuras del MAO, como se muestra en el **Esquema 4**, donde x , y , z , n y m son números enteros y donde $x = y + z = n + m$.



Esquema 4. Equilibrio del MAO

Pero es bien conocido que hay TMA residual en todas las disoluciones de MAO y también se acepta que este participa en el equilibrio de los oligómeros del MAO, y que la relación Al/Me/O del MAO “real” no es 1:1:1. Así, calculando las energías libres de Gibbs se ha encontrado que la fórmula de la unidad del MAO “real” a 298,15 K debe de ser aproximadamente $(\text{MeAlO})_{17,04}(\text{TMA})_{0,11}$.⁷³

Experimentalmente se ha intentado caracterizar la estructura del MAO utilizando técnicas de espectroscopía de RMN, infrarroja y ultravioleta-visible. Así, en los estudios realizados de ^1H -RMN se observa una señal ancha a -0,40 ppm que es atribuida a las diferentes estructuras lineales y cíclicas del MAO.⁷⁴ La naturaleza polimérica del MAO y su tendencia a asociarse explicarían la señal ancha observada. De acuerdo con los estudios realizados de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN,⁷⁵ se dedujo que el TMA presente en el MAO estaba predominantemente unido a este.

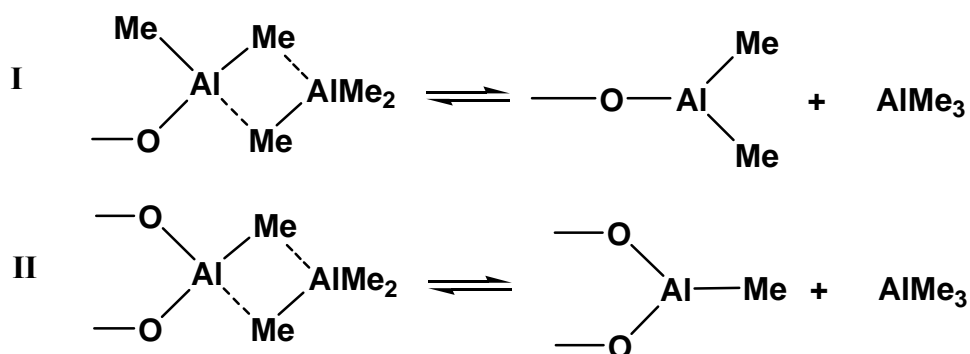
En el caso de los estudios de ^{27}Al -RMN se puede observar una única señal a 154 ppm a temperatura ambiente.^{76,77} Esta señal es asignada a los átomos de aluminio tetracoordinados unidos a un átomo de oxígeno o que involucren un puente con un grupo metilo. Cuando se realiza este experimento a 90 °C aparece una señal a 100 ppm debido a los centros de aluminio tricoordinados de la estructura del MAO. En base a estudios a distintas temperaturas de ^{27}Al -RMN y ^{17}O -RMN se vio que a temperatura ambiente predominan los “clusters” $(\text{MeAlO})_n$ donde $n = 20-30$, siendo más pequeños a altas temperaturas.⁷⁸

En el caso de la espectroscopía infrarroja, el MAO presenta unas bandas a 700-800, 830 y 1272 cm^{-1} .^{74,79} Estas bandas fueron interpretadas como las debidas a unidades estructurales $-\text{Al}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{AlMe}_2$ y $-\text{O}-\text{Al}(\text{Me})-\text{O}-$ del MAO. Las bandas a 810 y 619 cm^{-1} fueron interpretadas como evidencias de centros AlO_3 . Los puentes de oxígeno en el MAO del tipo $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ han sido referidos en base al espectro de absorción ultravioleta-visible, dando una banda a 286 nm.⁷⁴

Los sistemas metaloceno/MAO, en particular los de circonio, tienen actividades cerca de 10^5 veces superiores a los sistemas análogos a base de AlR_3 y también superiores a los catalizadores Ziegler-Natta soportados en MgCl_2 . No obstante, poseen como inconveniente la necesidad de relaciones Al:Zr muy elevadas (entre 1000 y 10000 veces la cantidad de metaloceno) para obtener elevadas actividades. A pesar de esto, el

MAO es el cocatalizador más utilizado industrialmente en las aplicaciones de los metallocenos.

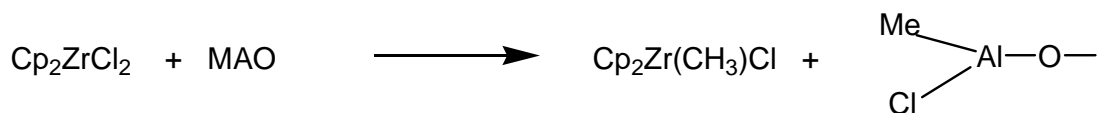
Para la activación de las especies metalloceno es necesario que estas reaccionen con los centros ácidos de Lewis del MAO. En las disoluciones de MAO hay especies de excepcional acidez de Lewis, pero los centros de aluminio tetracoordinados no parecen ser excepcionalmente ácidos de Lewis. Para explicar este fenómeno, Barron⁸⁰ propuso el concepto de acidez latente de Lewis como consecuencia de la tensión de los anillos presentes en el “cluster” al tener centros de aluminio tetracoordinados que prefieren un entorno tetraédrico y átomos de oxígeno tricoordinados que buscan una geometría trigonal plana. Se piensa que debido a que en estas estructuras de MAO todos sus centros de Al no son lo suficientemente ácidos, se precisa de una gran cantidad de MAO para obtener la especie activa, asegurando así que la concentración de especies activas en disolución es equivalente a la concentración de metalloceno. Por otro lado, Talsi y colaboradores⁶⁰ han propuesto la existencia de dos tipos distintos de centros ácidos de Lewis en el MAO (**Esquema 5**). De acuerdo con las medidas cuantitativas de EPR que realizaron, el MAO contiene un centro ácido de Lewis tipo I ó II por cada 100 ± 30 átomos de aluminio. Por lo tanto, no todas las moléculas oligoméricas de MAO poseen centros ácidos de Lewis y la mayor parte del MAO no poseerá más de un centro ácido de Lewis por molécula. Esto explicaría la necesidad de usar tanta cantidad de MAO para activar al metalloceno.



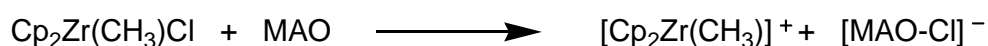
Esquema 5. Centros ácidos de Lewis en el MAO

Pero la explicación definitiva de los excesos de MAO necesarios para inducir una actividad catalítica para la polimerización de α -olefinas, todavía no tiene un respuesta precisa. Lo que se sabe con certeza es que, por ejemplo, el Cp_2ZrCl_2 no polimeriza si la relación Al:Zr no es de 200:1 ó mayor.

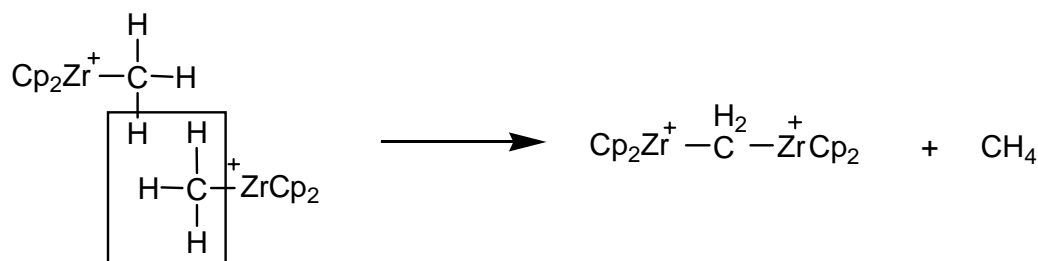
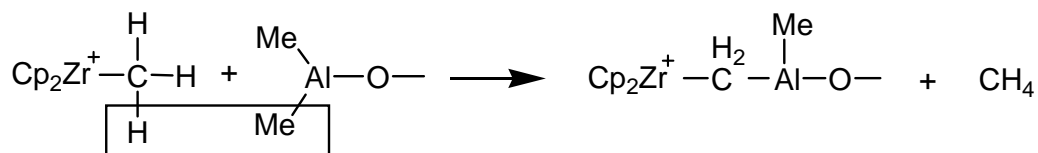
1. Metilación



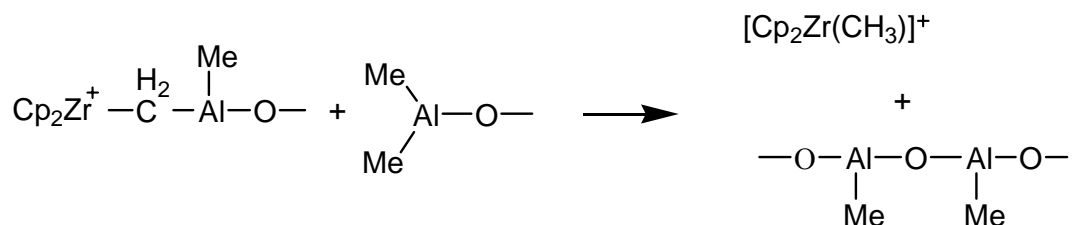
2. Ionización



3. Desactivación



4. Reactivación



Esquema 6. Reacciones entre el MAO y un metalloceno del grupo 4

Las funciones del cocatalizador son las siguientes (**Esquema 6**):²¹

- Alquilar el derivado metaloceno dicloruro. Estas reacciones de metilación tienen lugar antes de la ionización y han sido estudiadas por espectroscopia UV-Vis⁸¹ y por ^1H y ^{13}C -RMN.^{82,83} Estos estudios han sugerido que la formación de las especies monometilo tienen lugar a unas relaciones Al/Zr entre 10-20.
- Abstraer el grupo cloruro restante para dar lugar a la formación de la especie catiónica, complejo de 14 electrones del tipo $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+$, catalíticamente activa, y creando de esta forma un hueco de coordinación en torno al centro metálico. Este complejo ha sido detectado por técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X⁸⁴ y por resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{91}Zr .^{85,86} La presencia de la especie metaloceno catiónica se ha verificado usando otros aniones tales como $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ y $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ como contraaniones de la especie metaloceno catiónica.⁸⁷ Según estudios teóricos de energía de formación del par iónico la especie activa sería del tipo $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+[\text{Me-MAO-Cl}]^-$.⁸⁸ Este catión se forma dando lugar a un par iónico heteronuclear con el TMA del tipo $[\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+[\text{Me-MAO}]^-$ el cual ha sido detectado por ^1H -RMN.⁸⁹ La abstracción del anión Cl^- y/o Me^- del circonoceno da lugar probablemente a especies $[\text{AlMe}_3\text{Cl}]^-$ ó $[\text{AlMe}_4]^-$ con el TMA presente en el MAO, el cual desplazará la carga negativa sobre el MAO.⁹⁰
- Formación de un anión químicamente estable que, a su vez, posea una capacidad de coordinación lo suficientemente baja como para que no pueda competir con la olefina por ocupar el hueco de coordinación que le queda a la especie activa.
- Debe ser capaz de reactivar la especie desactivada.
- Neutralizar las impurezas que pudieran existir en el medio de reacción.

El modelo de jaula de MAO es el más aceptado para explicar la estabilización de la especie metaloceno activada (**Figura 3**).

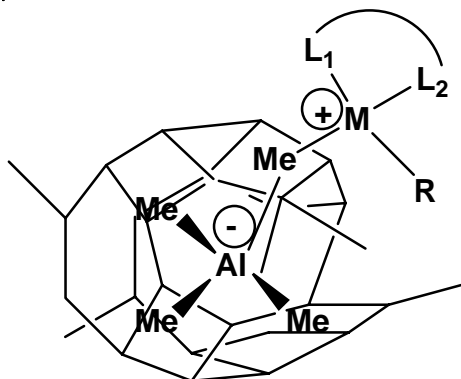


Figura 3: Modelo de jaula para la estabilización de la especie metaloceno activada

La formación de la especie activa se debe a una reacción de equilibrio, en la que está involucrada un exceso de MAO y el metaloceno. Estas especies activas dan a su vez una reacción más lenta en la que se obtiene una especie inactiva. Según el **Esquema 6** la desactivación del catalizador en un sistema puro circonoceno/MAO ocurre vía abstracción de metano con la formación de una especie bimetalica de $Zr-CH_2-Al$. Afortunadamente, la especie bimetalica desactivada se puede reactivar con MAO con intercambio del ligando. Esto alargará la vida del catalizador durante la polimerización.⁹¹ La desactivación del catalizador puede también ocurrir si un compuesto básico de Lewis, como el oxígeno o el agua, se encuentra presente. El compuesto básico de Lewis se coordina y reacciona con el metal, y entonces se vuelve inactivo para la polimerización de olefinas. Los grandes excesos de MAO utilizados en la activación de estos metalocenos se encargan de destruir las trazas de oxígeno y de agua del medio de reacción como ya se mencionó con anterioridad.

El uso del MAO presenta varias desventajas. Entre estas desventajas tenemos su alto coste, debido al gran exceso estequiométrico, desde varios cientos hasta diez mil equivalentes, para obtener un catalizador de alta productividad. Por otro lado su síntesis

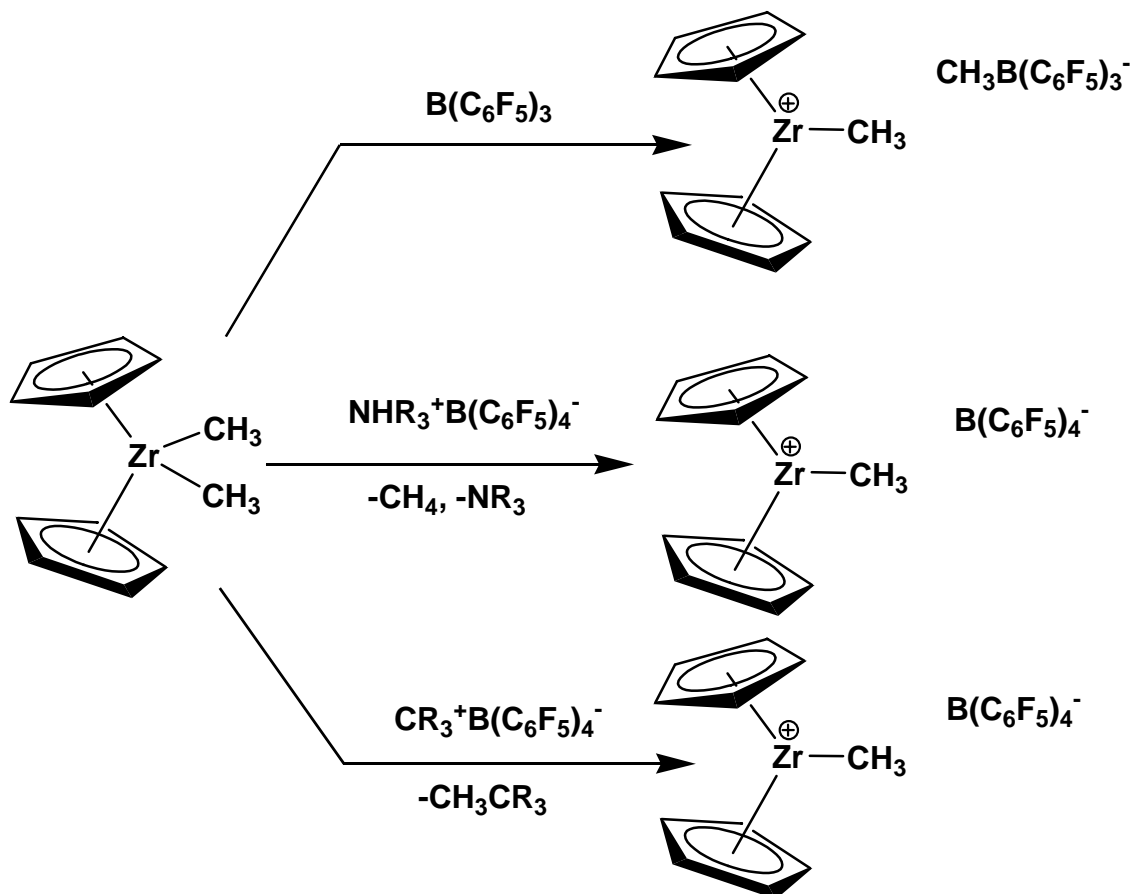
es dificultosa, con lo que es un reactivo caro. Además desde el punto de vista industrial, los disolventes aromáticos no pueden ser usados debido a su alta toxicidad y la dificultad de eliminarlos de sus productos. La solubilidad del MAO en un disolvente alifático es menor, del 3% para el hexano, mientras que en tolueno es superior al 30%.⁹² Otro inconveniente es que debido al alto contenido de enlaces C-Al, el MAO es pirofórico y reacciona violentamente con el agua y el aire. Esto hace que sea peligroso trabajar con él, sobre todo a estas altas concentraciones. Por último, debido a que el MAO es una mezcla de una variedad de moléculas hace que sea difícil conseguir el mismo tipo de MAO siguiendo su síntesis.⁹³ Debido a estas razones se ha intentado utilizar otros cocatalizadores basados en compuestos de boro.

3.2.2. Cocatalizadores de Boro

Para la formación de los centros activos catiónicos se pueden utilizar otros ácidos de Lewis que sean tan efectivos como el MAO, pero que formen una especie aislable y caracterizable con los metalocenos.^{68,94} Las principales alternativas al MAO consisten en alquilar el derivado dicloruro con un agente alquilante convencional y utilizar posteriormente aniones voluminosos de escasa capacidad coordinativa que disocien el alquilo (como $B(C_6F_5)_3$ para dar $[RB(C_6F_5)_3]^+$) ó lo eliminen (como $[CPh_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ para dar $MeCPh_3$)⁹⁵⁻⁹⁷ como los organoboranos y organoboratos. Los catalizadores así activados presentan la misma actividad que los activados por MAO. Aquí sólo se necesita un equivalente de activador, el borano no es pirofórico, y aunque no es un reactivo barato, tiene un coste competitivo.

Estos sólo darán lugar a la especie catiónica si se parte de la respectiva especie dialquilmetaloceno para dar lugar a la abstracción del grupo alquilo (**Esquema 7**). La especie catiónica así obtenida es muy electrófila y consecuentemente muy sensible. La estabilización de estas especies por estos boranos debe ser mediante una coordinación débil de los mismos para poder ser desplazados por el monómero en las condiciones de polimerización. Pero en algunos casos saturan la vacante coordinativa del catión y dan lugar a reacciones de descomposición.⁹⁸ En algunos casos, la ausencia de otros agentes estabilizantes dan lugar a la formación de complejos catiónicos dinucleares,

especialmente si hay un exceso de circonoceno dimetilo⁹⁹ y para complejos catiónicos de Ti estéricamente impedidos con relaciones B/Ti = 1.^{68,100}



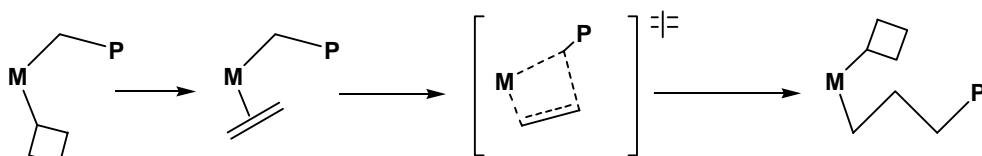
Esquema 7. Activación de metalocenos con boranos

El gran inconveniente de estos métodos es que la obtención de complejos circonoceno dimetilo es más difícil y son más sensibles a la descomposición. Por otro lado, los metalocenos así activados son más sensibles a las impurezas durante los procesos de polimerización, por lo que aún se sigue utilizando industrialmente el MAO como activador.

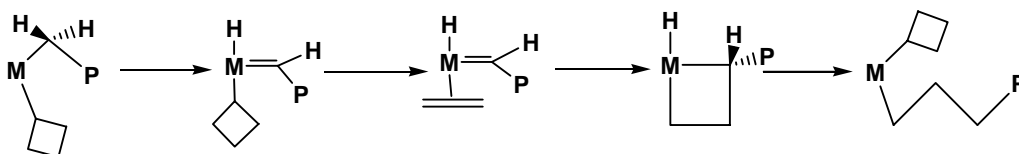
3.3. Mecanismos de polimerización

La importante relevancia de los procesos de polimerización de olefinas ha llevado a un extenso estudio de estas reacciones y sus mecanismos. Los mecanismos y las cinéticas de polimerización de olefinas con catalizadores basados en metales de transición presentan un especial interés tanto académico como industrial, por su influencia no sólo en la producción de las poliolefinas, sino también sobre sus propiedades estructurales y, por tanto, físicas. Así las etapas de propagación y terminación van a determinar el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares, y en el caso de copolimerización, van a influir en el contenido de comonómero y su distribución.

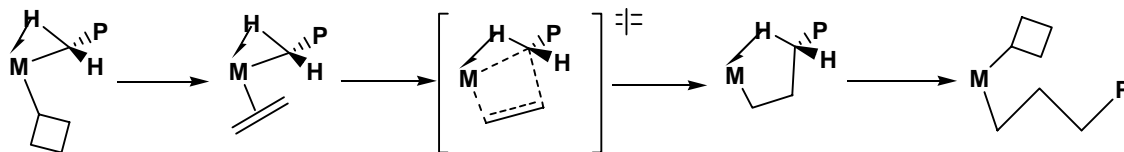
1) Mecanismo de Cossee (Inserción directa)



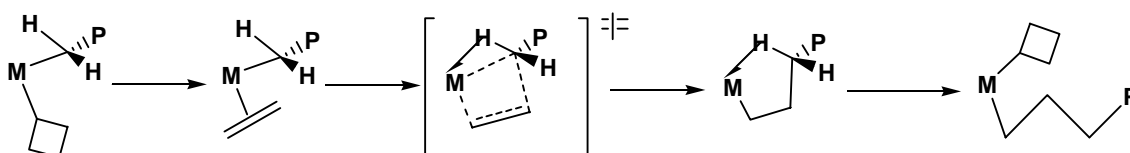
2) Mecanismo de Green-Rooney



3) Mecanismo de crecimiento y estado de transición con interacción α -agóstica



4) Mecanismo de estado de transición con interacción α -agóstica



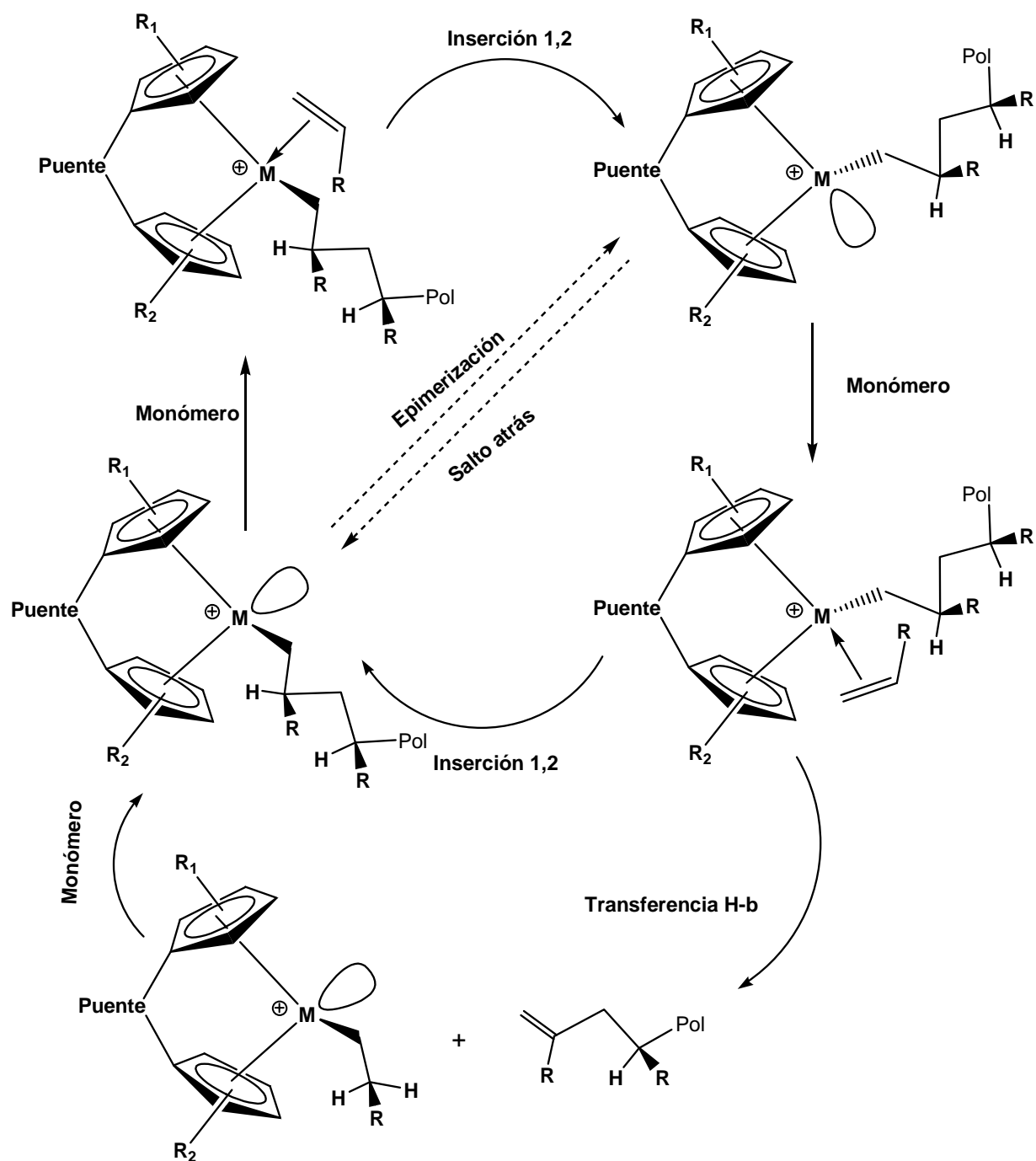
Esquema 8: Mecanismos para la polimerización de α -olefinas

Se han propuesto cuatro mecanismos de reacción (**Esquema 8**), para la polimerización de olefinas catalizada por metales de transición del grupo 4.

El primer modelo es el más aceptado y es el de inserción directa propuesto por Cossee¹⁰¹⁻¹⁰³ y se da en dos pasos: 1) coordinación electrofílica de la olefina al complejo catiónico no saturado coordinativamente; 2) inserción del monómero en el enlace metal-alquilo para extender la cadena del polímero. El mecanismo generalmente aceptado para la polimerización de olefinas por inserción directa usando metallocenos del grupo 4 se muestra en el **Esquema 9**. Se ha propuesto que la especie activa en la polimerización de olefinas con circonocenos es un complejo alquilo altamente electrófilo, un circonoceno catiónico de 14 electrones con una vacante de coordinación libre. Es electrónicamente y coordinativamente no saturado y por lo tanto capaz de coordinar una molécula entrante de olefina como ligando, convirtiéndose así en un complejo de 16 electrones. El monómero coordinado entonces se inserta en la cadena de polímero. En una reacción concertada: el grupo alquilo (cadena de polímero) emigra al átomo de carbono 2 del monómero, mientras que el átomo de carbono 1 del monómero se une al centro de circonio.

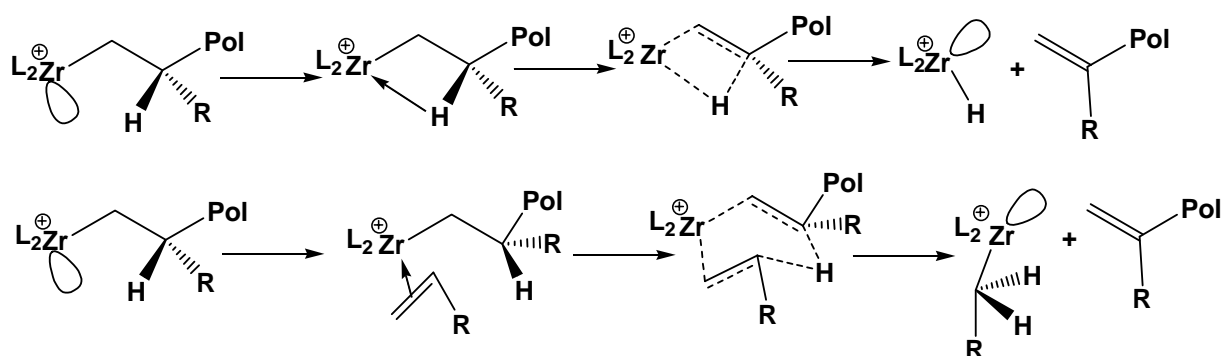
Green y Rooney¹⁰⁴ propusieron un segundo modelo (**Esquema 8**) basado en la metátesis en la que se transfiere un hidrógeno de la cadena del polímero al metal en un desplazamiento 1,2-hidrógeno del primer átomo de carbono de la cadena polimérica, dando lugar a una especie hidruro alquilideno. Entonces, se genera un metalaciclo de cuatro centros por reacción del alquilideno con una molécula coordinada de monómero. Al final se produce una eliminación reductiva entre la especie hidruro enlazada al metal y el metalaciclo.

Los siguientes mecanismos son variaciones del mecanismo de Cossee. Así, el tercer mecanismo hace referencia a la existencia de una interacción α -agóstica que estabiliza el crecimiento de la cadena. Finalmente, el último mecanismo propone que esta interacción sólo existe en el estado de transición.



Esquema 9. Mecanismo de polimerización por inserción directa en polimerización de olefinas catalizada por circonocenos

Para la reacción de terminación de la polimerización, la presencia de hidrógenos en β en la cadena del polímero puede permitir la β -eliminación de hidrógeno (**Esquema 10**). Se transfiere el hidrógeno β de la cadena del polímero al centro de circonio o a un monómero coordinado, dando lugar a un hidruro de circonio o un alquilo de circonio respectivamente. En ambos casos se obtienen complejos capaces de empezar una nueva cadena del polímero y dan lugar a la formación de enlaces vinilo ($\text{CH}_2=\text{CH-R}$) o vinilideno ($\text{CH}_2=\text{C(R')-R}$) para la polimerización de etileno o α -olefinas, respectivamente.



Esquema 10. Mecanismos de eliminación de β -H o transferencia de β -H en polimerización de olefinas

La transferencia de cadena a un centro de Al del cocatalizador parece ser menos importante en la polimerización de etileno, mientras que para propileno tiene más importancia esta transferencia de cadena como reacción de terminación.¹⁰⁵ Esta reacción daría lugar a la formación de especies $\text{Al-CH}_2\text{-R}$.

En conclusión, se asume que la especie activa en la reacción de polimerización se forma partiendo de la especie neutra inactiva tras la adición de MAO, un ácido de Lewis, dando lugar a una especie catiónica alquilcirconoceno^{68,69} de tipo $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ $[\text{CH}_3\text{-MAO}]^-$, en la que, posteriormente, el anión $[\text{CH}_3\text{-MAO}]^-$ será desplazado de su contraión $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ por una molécula de olefina. Los estudios computacionales realizados sugieren que no ocurre una disociación total entre el catión y el anión.^{106,107} En el paso de reacción por el cual la especie catiónica alquil(olefina)circonoceno es,

finalmente, convertida al producto de inserción de la olefina, se propone la existencia de una interacción agóstica de uno de los α -H del enlace M-alquilo con el centro metálico, que estabiliza el intermedio de inserción. La actividad del catalizador se ve fuertemente influenciada por las condiciones experimentales tales como el cociente Al/Zr y es una función del tiempo debido a la activación del catalizador, su desactivación y su regeneración.

4. CATALIZADORES SOPORTADOS

4.1. Por qué se debe soportar el catalizador

En la esfera industrial, las altas actividades de los catalizadores metalloceno y las mejores propiedades de los polímeros que se obtienen gracias a éstos, han despertado un gran interés en las empresas productoras de poliolefinas. Así, al comparar la nueva generación de catalizadores homogéneos metalloceno/MAO con los catalizadores convencionales Ziegler-Natta, vemos que aquellos ofrecen, entre otras, la posibilidad de obtener polipropileno con gran estereorregularidad.

Los sistemas homogéneos son apropiados para la polimerización de olefinas con altas actividades, en polímeros de alto peso molecular y copolímeros, caracterizados por una estrecha distribución de pesos moleculares y de composición química homogénea. Entre los productos obtenidos más notables nos encontramos el polietileno de alta densidad (HDPE), el polipropileno con diferentes estereoestructuras (atáctico, isotáctico, sindiotáctico, hemiisotáctico, etc), y copolímeros sin orden de etileno con α -olefinas. El uso de catalizadores metalloceno para la preparación de nuevos elastómeros puede tener un alto impacto comercial.

A pesar de la elegancia química del centro activo o el mercado potencial de las poliolefinas que producen, estos sistemas se ven condenados a una existencia marginal en el comercio si no se pueden hacer funcionar efectivamente. Los catalizadores

metalloceno solubles se vienen usando en procesos de disolución homogénea de baja y alta presión para producir polímeros de baja cristalinidad, copolímeros de etileno de muy baja densidad y elastómeros. Por otro lado, la mayor parte de la producción de poliolefinas se basa en métodos de suspensión continua, de lecho fluidizado en fase gas o en el proceso “bulk-monomer” o másico, que son usados para obtener copolímeros de etileno muy cristalinos de densidad baja, polietileno de alta densidad, o polipropileno esterorregular siempre con catalizadores heterogéneos.

No obstante, a pesar de sus numerosas ventajas, se deben resolver muchos problemas técnicos antes del amplio uso de estos catalizadores metalloceno en la industria. Dos problemas importantes observados son:¹⁰⁸

- 1) la dificultad de controlar la morfología final del polímero, para tener también una estrecha distribución de tamaño de partícula y una alta densidad, y evitar también así el ensuciamiento del reactor,
- 2) son necesarias grandes cantidades de MAO para obtener la máxima actividad catalítica del metalloceno.

Una ruta desarrollada para superar el problema anterior implica la generación de complejos metalloceno catiónicos con la ayuda de aniones no coordinantes, aunque esto no consigue un control en la morfología del polímero.

Otra posibilidad consiste en la inmovilización de los compuestos metalloceno en un soporte como ya se realizó en la catálisis Ziegler-Natta. En este caso el objetivo es encontrar el camino para fijar el metalloceno al soporte sin que pierda sus propiedades de catalizador homogéneo (alta actividad catalítica, control estereoquímico, habilidad para producir copolímeros con una distribución estadística de comonomero, alta versatilidad y flexibilidad de su correspondiente síntesis, etc.), mientras que se combina con las propiedades de la tecnología de los catalizadores soportados (buenas características morfológicas del polímero, alta densidad, poco ensuciamiento del reactor, etc.) y disminuye la relación MAO/Zr en unos dos ordenes de magnitud

comparado con los sistemas homogéneos.^{109,110} En algunos casos, 40 equivalentes son suficientes para obtener buenas actividades.

De la importancia industrial de este tipo de catalizadores da cuenta que, realizando una búsqueda reciente en el *SciFinder Scholar*,¹¹¹ se recogen referencias de un centenar de patentes basadas en metallocenos soportados en los últimos tres años.

4.2. Métodos de heterogeneización

El desarrollo de metallocenos soportados permite su uso en procesos en fase gas y de suspensión y evita problemas de ensuciamiento del reactor. Se han publicado un gran número de artículos científicos y varias revisiones de aplicaciones de metallocenos en catálisis de polimerización de olefinas.^{16,23,26} En los últimos años se han realizado un gran número de estudios de la transformación de complejos metalloceno homogéneos en catalizadores heterogéneos usando un soporte orgánico o inorgánico. La naturaleza del soporte y la técnica usada para soportar el metalloceno tienen una influencia crucial en el catalizador resultante.

Los soportes para los catalizadores metalloceno-aluminoxano han incluido almidones,¹¹² arcillas,¹¹³ metales y cerámicas,¹¹⁴ haluros metálicos,¹¹⁵ polímeros,^{116,117} u otros materiales con alta área superficial. Los soportes más comúnmente utilizados son los óxidos inorgánicos porosos, especialmente la sílice,¹¹⁸⁻¹²³ la alúmina¹²⁴ y compuestos de magnesio.¹²⁵ Aunque también se han utilizado otros materiales menos comunes como ciclodextrinas^{126,127} o zeolitas.¹²⁸ La sílice es uno de los soportes más usados, ya que conduce a buenas características morfológicas de las partículas de polímero.

Las rutas por las que se procede a la inmovilización del metalloceno se pueden dividir en los siguientes métodos:¹⁰⁸

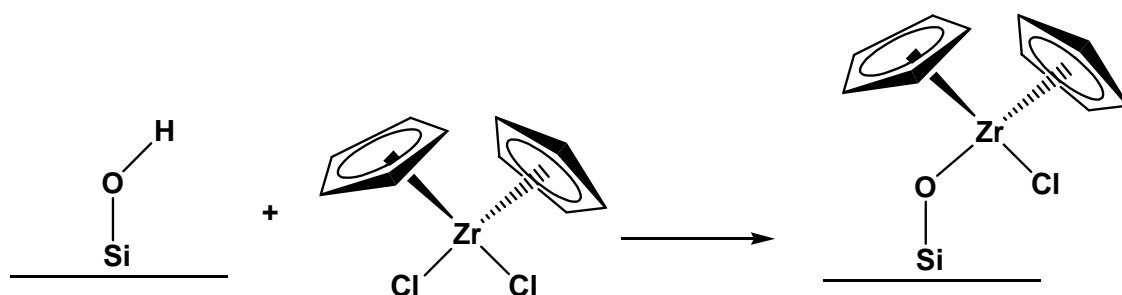
Método 1- El primer método implica la impregnación directa del metalloceno sobre el soporte (modificado o no por un tratamiento previo) para hacer reaccionar un grupo funcional del metalloceno con otro grupo funcional de la superficie del

sólido.^{129,130} Esto se puede hacer con condiciones de impregnación suaves o usando altas temperaturas y largos tiempos de impregnación. Esta fue la primera de las rutas usadas. En este método, el soporte seco se hace reaccionar primero con el compuesto metaloceno en un disolvente como tolueno. El sólido se separa por filtración y se lava con un hidrocarburo. La temperatura y el tiempo de reacción son parámetros importantes que influirán en el funcionamiento del catalizador y en las características finales del polímero.^{131,132}

Si se extrapola la reactividad química del TiCl_4 con los grupos OH de la sílice a la que debe exhibir otros derivados haluros del grupo 4, los metalocenos de este grupo deben reaccionar con los grupos silanol aislados a través de los átomos de cloro. El metaloceno reacciona con la superficie de la sílice para formar grupos $\equiv\text{Si-O-MClCp}_2$, que son convertidos en la especie catalíticamente activa cuando se hacen reaccionar con MAO. Esta reacción es razonable ya que el grupo ciclopentadienilo se une por todo su sistema π al circonio con un enlace η^5 , mientras que el cloruro se une sólo por un enlace σ . Además, el cloruro es mejor grupo saliente que el ciclopentadienilo.¹³³

Sacchi y colaboradores¹³⁴ estudiaron en 1995 las reacciones entre complejos circonoceno y la sílice siguiendo este método. Prepararon así un catalizador partiendo de sílice Grace 955 que fue deshidroxilada a 923 K durante 5 horas. Sobre ésta se fijó un total de 0,6% de Zr, calentando a 343 K durante 16 horas usando el complejo Cp_2ZrCl_2 , tras partir de una cantidad inicial de 1,44% de Zr. El complejo Cp_2ZrCl_2 soportado obtuvo una relación Cl/Zr de 1,1. Estos resultados sugirieron que la reacción de los circonocenos con la sílice tenía lugar a través de los grupos hidroxilo de la superficie de la misma, con lo que una molécula de metaloceno reacciona con un grupo OH (**Esquema 11**). Realizaron la polimerización de etileno con el catalizador Cp_2ZrCl_2 soportado y activado posteriormente por distintas relaciones MAO/Zr, y obtuvieron un máximo de actividad de 207 Kg PE/(mol Zr*h) con una relación MAO/Zr de 500, a 323 K durante una hora y a presión atmosférica.

En el caso del complejo $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ soportado sobre sílice se obtuvo una relación Cl/Zr inferior a 0,1, lo que indicaba que había reaccionado con dos grupos OH vecinos.



Esquema 11. Reacción del Cp_2ZrCl_2 con los grupos hidroxilo

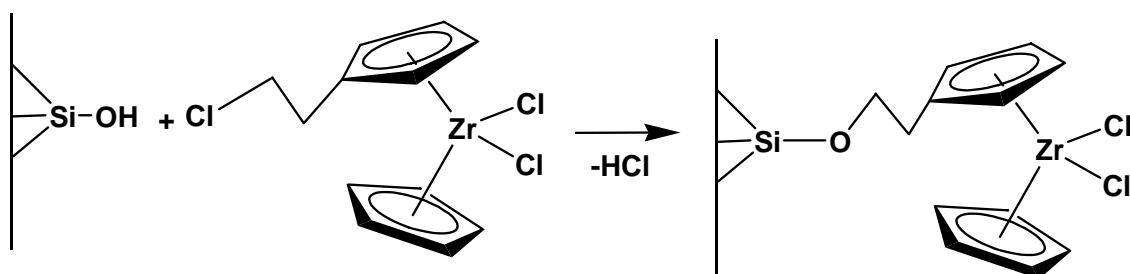
En 1997 dos Santos y colaboradores¹³⁵ realizaron un estudio de la actividad del Cp_2ZrCl_2 soportado sobre distintas sílices deshidroxiladas a 723 K durante 6 horas y vacío. Al fijar este catalizador a temperatura ambiente durante 30 minutos se observó que la cantidad máxima de Zr que se conseguía fijar era entorno al 1%. Al comparar las distintas sílices observaron que la cantidad de metal que se fija sobre el soporte se ve influenciada por el área superficial, pero no por el tamaño de poro. Estos autores obtuvieron la máxima actividad con una sílice saturada de metalloceno, activada con MAO en una relación de 5000, a 1 bar de presión y 343 K. Esta actividad fue de 900 Kg PE/(mol Zr*h), la cual es mayor que la que obtuvo Sacchi, con lo que con esta metodología se obtiene un catalizador más activo.

Los mismos autores,¹³⁶ al estudiar la fijación del $(\text{Cp}^{\text{nBu}})_2\text{ZrCl}_2$ sobre la sílice tratada a distintas temperaturas, observaron que el impedimento estérico de las especies ya ancladas influye en la fijación del resto. Además establecieron que cuantos más grupos OH había en la superficie de la sílice, más especies inactivas se formaban. La sílice tratada a 373 K presentaba los mejores resultados, ya que los grupos OH que quedaban sin reaccionar tras soportar el complejo servían para que se fijase el MAO y tuviera lugar la activación.

Una modificación de este método es usar la técnica “Atomic Layer Epitaxy” (ALE) ó llamada también “Atomic Layer-Chemical Vapour Deposition” (AL-CVD).¹³⁷ Con esta técnica lo que se hace es poner al metalloceno en fase vapor y se arrastra con nitrógeno para ponerlo en contacto con el soporte y así evitar el uso de disolventes

orgánicos. Con este método se consiguió una carga de Cp_2ZrCl_2 de $1,5 \text{ Zr/nm}^2$ en una sílice pretratada a 623 K y de $0,97 \text{ Zr/nm}^2$ en otra tratada a 873 K.

Por otro lado existe la posibilidad de fijar el complejo metaloceno a la superficie de la sílice a través de un sustituyente en el anillo Cp o del puente que une a los anillos. Un grupo funcional en este sustituyente puede reaccionar con un grupo hidroxilo de la sílice y así fijarse el metaloceno (**Esquema 12**).⁹³ De esta forma el centro activo se encuentra más separado de la superficie por un separador, eliminando así el problema de la disminución de productividad por impedimento estérico con la sílice.

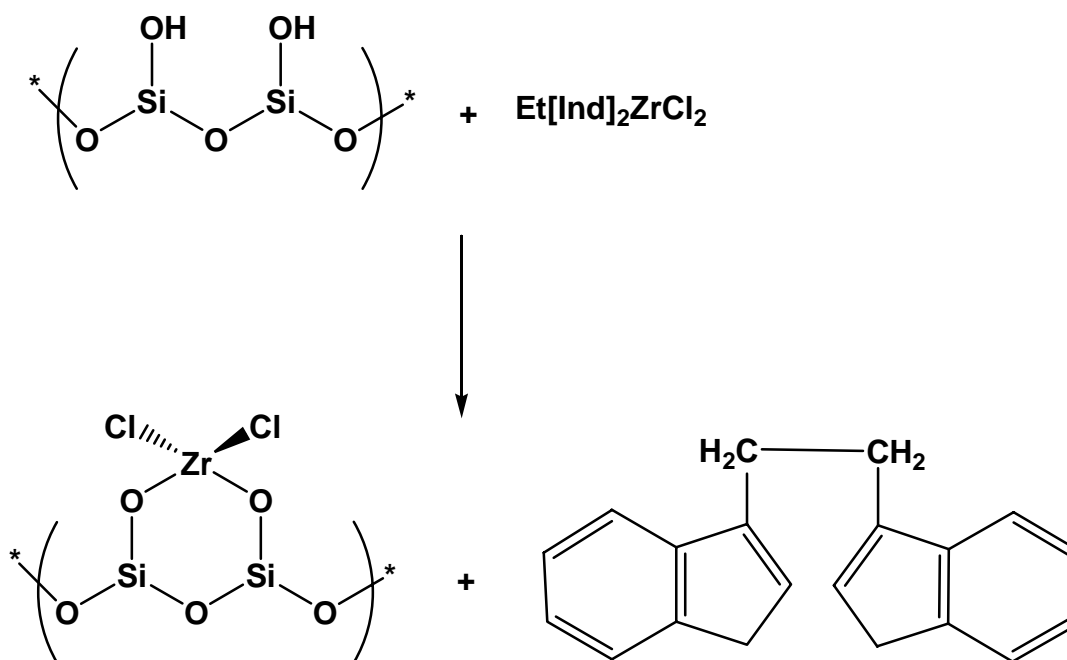


Esquema 12. Fijación de un metaloceno por un grupo funcional de un anillo aromático

De este modo, en el caso de que este sustituyente posea éteres puente, este puede reaccionar con los grupos OH de la sílice. Así, se han realizado estudios en los que se ha fijado un metaloceno de Ti, que poseía un sustituyente con el grupo funcional reactivo $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, sobre sílice y se ha visto que estos grupos reaccionan con los grupos OH de la sílice para fijarse sobre esta.¹³⁰

Por otro lado en la sílice existen unos grupos siloxano tensos. Se ha considerado que estos grupos siloxano tensos deben ser tan reactivos como el yoduro de trimetilsililo,¹³⁸ que es capaz de reaccionar con aldehídos, cetonas o éteres. Así, los complejos metaloceno con estos grupos funcionales se podrían fijar a la superficie de la sílice a través de los puentes siloxano tensos.

Pero existen otro tipo de reacciones que dan lugar a especies inactivas según Collins y colaboradores.¹²³ Ellos vieron que al fijarse el complejo $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ se daba una descomposición, obteniéndose bis(indenilo)etano (**Esquema 13**).



Esquema 13. Fijación del $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$

Otro problema de este método es el encontrado por Dos Santos y colaboradores, que vieron que al tratar la sílice bajo vacío a temperatura ambiente, se adsorbía gran cantidad del complejo $(\text{Cp}^{\text{nBu}})_2\text{ZrCl}_2$, pero el catalizador resultante tenía una actividad muy baja. Esto se atribuye a que se forma una especie inactiva libre de enlaces circonio-cloro (**Figura 4**).¹³⁶

La descomposición del catalizador al fijarse a la superficie de la sílice disminuirá al disminuir el número de grupos hidroxilo residuales,¹³⁹ con lo que queda claro que la temperatura de deshidratación de la sílice influye en el modo de fijación de los complejos.

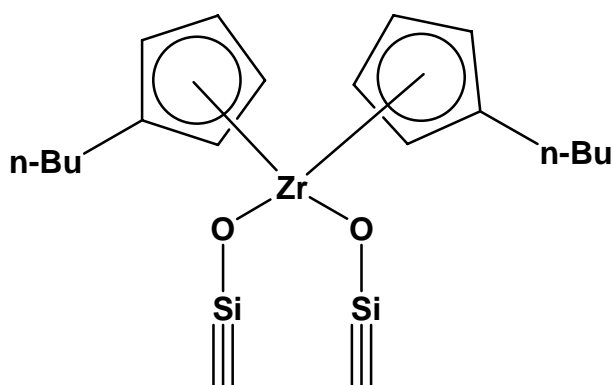
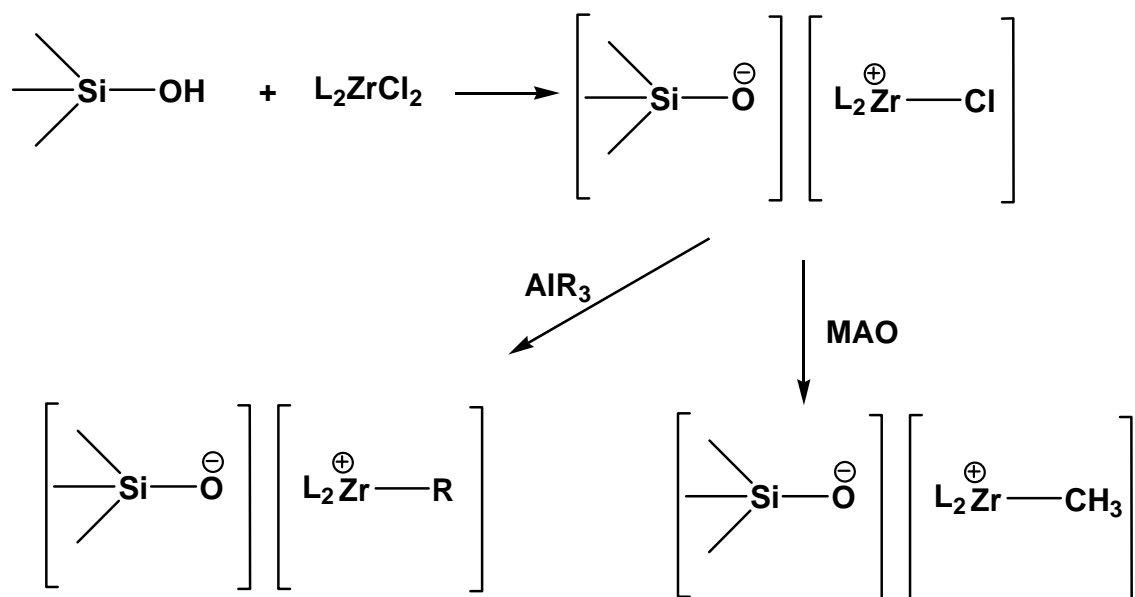


Figura 4. Especie propuesta por dos Santos

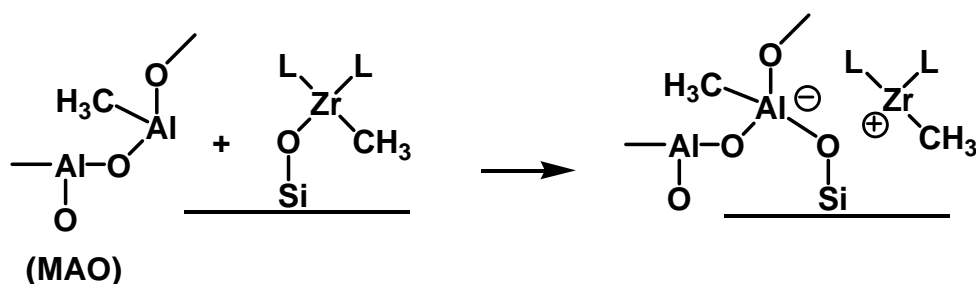


Esquema 14. Mecanismo de formación de las especies ($\text{SiO}^\ominus\cdot\text{Zr}^\oplus$)

Por analogía con los sistemas metalloceno/MAO homogéneos,¹⁴⁰⁻¹⁴² se ha sugerido la formación, en los catalizadores soportados sobre sílice, de especies iónicas

del tipo $(\text{SiO}^- \text{Zr}^+)$ (**Esquema 14**). Considerando este mecanismo, no está claro por qué la impregnación directa del catalizador en la sílice funciona de distinta forma cuando se combina con MAO o con AlR_3 . Se puede especular que la formación y estabilización de los cationes Zr^+ es más difícil en los soportes con fuerte carácter ácido de Lewis. Consecuentemente, las especies catiónicas sólo pueden ser formadas si el cocatalizador es lo suficientemente ácido como para eliminar el ligando alquilo.

Otro posible mecanismo de activación es el que sugiere Chien,¹⁴³ que propone que el MAO se fija a la superficie de la sílice para luego activar los enlaces μ -oxo de los circonocenos situados en las regiones vecinas, como ya se había visto en el modelo molecular $[(\text{C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}]\text{ZrCp}^*$ (**Esquema 15**).¹⁴⁴ Esta situación conduce a la formación de especies alquilo catiónicas potencialmente activas.



Esquema 15. Fijación del MAO y activación del metaloceno soportado

Recientemente, Basset y colaboradores¹⁴⁵ llevaron a cabo un estudio de la influencia sobre la actividad en polimerización de etileno del uso de diferentes óxidos soportes. En concreto, se estableció una relación entre las estructuras de complejos alquilo metalocenos de circonio ($\text{CpZr}(\text{CH}_3)_3$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zr}(\text{CH}_3)_3$) soportados sobre sílice, sílice-alúmina, alúmina y óxido de niobio y su reactividad como catalizadores. El resultado indica que la presencia de centros ácidos de Lewis en la superficie de estos

soportes permite activar, al menos en parte, a los complejos alquilo soportados, sin necesidad de usar MAO.

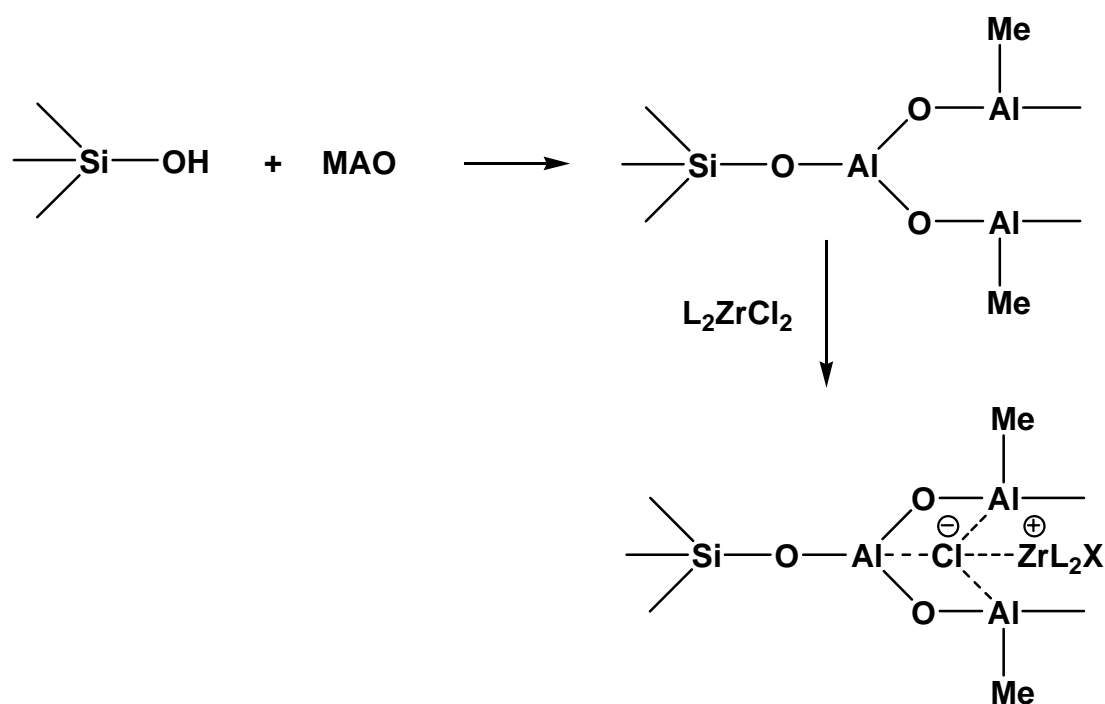
Método 2- En el segundo método se realiza la previa inmovilización de MAO sobre el soporte, seguido por la reacción con el compuesto metaloceno. Una versión modificada de este método es cambiar el MAO por otro alquilo de aluminio. Se han publicado en patentes y revistas distintas formas de preparar una sílice modificada con MAO (por ejemplo por quimisorción, precipitación, preparación *in situ* por reacción de TMA con la sílice).^{108,146,147} Este método, en general, consiste en tratar previamente el soporte, normalmente sílice deshidroxilada, con pequeñas cantidades de MAO en condiciones suaves, filtrar y lavar con tolueno. De esta forma, los grupos OH residuales de la sílice reaccionan con el MAO y hace que sea menos ácida, siendo por lo tanto su superficie menos hostil para el catión metaloceno.⁹³ Esta pasivación se puede realizar en una sola etapa al tratar a la sílice deshidroxilada con una disolución del complejo metaloceno preactivado con MAO, pero esto constituye otro método de fijación del metaloceno a un soporte. El catalizador que así se obtiene tras la adición de metaloceno puede activarse luego con MAO o con otro alquilaluminio.^{131,132,142}

En las técnicas para fijar el MAO se suele calentar la disolución de MAO entre 50-85 °C antes de soportarlo para eliminar los geles.¹⁴⁸ El calentamiento de la mezcla de MAO-sílice a altas presiones permite una mejor distribución del aluminio por la partícula de sílice.¹⁴⁹ Calentando el material seco de MAO-sílice se permite fijar mejor el MAO a la superficie de tal forma que lavados posteriores con tolueno eliminan de un tercio a la mitad del MAO del material tratado a 125 °C y apenas se pierde nada con el material tratado a 200 °C.¹⁵⁰

Una alternativa es generar el aluminoxano *in situ* hidrolizando alquilaluminios con agua en presencia del soporte en una suspensión de hidrocarburos,^{151,152} en un aerosol seco¹⁵³ o con los componentes reactivos en fase gas.^{154,155}

Se han realizado estudios en los que se ha observado que cuando se adiciona el MAO a la superficie de la sílice para luego fijar el complejo metaloceno, los poros de la partícula de sílice no se taponan, sino que cambia su tamaño debido a la fijación del MAO, e incluso suelen mantener su misma forma.^{156,157}

La formación de las especies metaloceno catiónicas en la superficie de la SiO_2/MAO se ha propuesto de forma muy análoga a la que se propone en disolución (**Esquema 16**). Las especies iónicas son atrapadas y estabilizadas en una jaula del complejo aluminoxano multicoordinante. En la estructura indicada no parece que el complejo catalítico esté fuertemente fijado a la matriz inorgánica, pero estudios realizados indican que esta debe ser la estructura más probable.¹⁴¹ Hay una gran dificultad para determinar la estructura molecular del complejo soportado debido a su insolubilidad y la limitada concentración del metal en la superficie inorgánica. También la naturaleza macromolecular de la matriz es responsable de la complejidad con la que el metaloceno reacciona con los distintos grupos funcionales de la superficie.¹⁵⁸ Aunque no haya una distribución homogénea del cocatalizador en la partícula de sílice, la presencia de aluminio en los sitios más accesibles de la superficie externa permitirán que comience la polimerización al activar al catalizador.¹⁵⁷



Esquema 16. Mecanismo de formación de las especies catiónicas circonoceno en una sílice previamente tratada con MAO¹⁰⁸

Por otro lado, la naturaleza de las especies superficiales generadas dependerán del contenido de aluminio en la superficie de la sílice. Así para contenidos inferiores al 8% hay grupos silanol sobre los que se puede fijar el metaloceno dando especies superficiales unidas directamente a la superficie de la sílice como las del método 1. La presencia de TMA residual en el MAO no se puede despreciar ya que suele estar entorno al 20% del Al del MAO. En el caso de usar altas concentraciones de MAO nominal, una mayor cantidad de TMA debe estar presente y consecuentemente, se consumen un mayor número de grupos silanol dando especies menos estables de MAO superficial fijado. Esto podría explicar la baja actividad de los sistemas. Así, el TMA actuará como un veneno de estos sistemas catalíticos y el exceso de estas especies superficiales serían las responsables de la menor actividad catalítica.¹⁵⁹ También se ha visto que no todos los grupos hidroxilo son accesibles al MAO debido a su estructura y, considerando que no son atacados por el TMA libre del MAO, estos grupos hidroxilo podrían desactivar el catalizador.¹⁶⁰

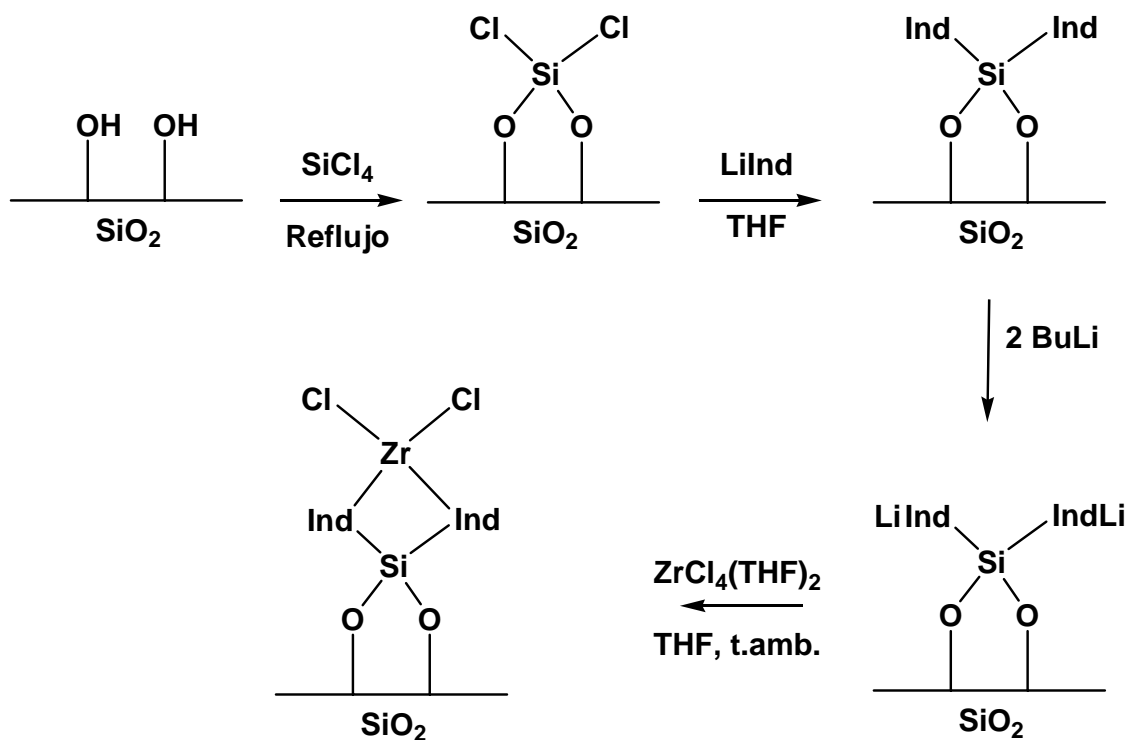
Sacchi y colaboradores¹³⁴ publicaron la inmovilización del Cp_2ZrCl_2 directamente sobre sílice calcinada a 923 K y sobre sílice modificada con MAO (15,3% Al). Observaron una mayor cantidad de metaloceno soportado sobre la sílice sin tratar (1,44% Zr) que en la tratada con MAO (0,40% Zr), pero con mayores actividades sobre la SiO_2/MAO , aunque usaron distintas condiciones para la fijación. Por otro lado, dos Santos y colaboradores¹⁶¹ siempre obtuvieron mayores cantidades de metaloceno ($\text{Cp}^{\text{nBu}}\text{ZrCl}_2$) fijado sobre la SiO_2/MAO que sobre la sílice directamente. Estos autores prepararon una SiO_2/MAO haciendo reaccionar 1 g de sílice con una disolución de MAO en tolueno para obtener unos rangos de concentraciones entre 0,5 y el 20% Al/ SiO_2 teórico, a temperatura ambiente durante una hora. Posteriormente fijaron el metaloceno para obtener un 1,5% Zr/ SiO_2 teórico agitando 30 minutos a 333 K, filtrando y lavando con tolueno. Con este método de preparación no se observó pérdida de MAO fijado en la sílice tras fijar el metaloceno sobre la SiO_2/MAO . Resultados similares obtuvieron dos Santos y colaboradores¹⁶² al fijar el Cp_2ZrCl_2 sobre una zeolita modificada con MAO, obteniéndose una mayor cantidad de metaloceno fijado sobre el soporte modificado, el cual también presentaba mayores actividades.

Welborn¹¹⁸ y Takahashi¹⁶³ hicieron reaccionar la sílice con una disolución de MAO y la dejaron decantar para aislar el sólido con el MAO. Este sólido se hizo reaccionar con $\text{Cp}'_2\text{ZrX}_2$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}$ sustituido o no; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$) para dar el catalizador final. La precipitación de MAO sobre la sílice por adición de *n*-decano a la mezcla de sílice y MAO en tolueno condujo a una mejor distribución de tamaño de partícula y una mejora en la actividad.^{117,164,165}

Jongsomjit y colaboradores¹⁶⁶ fijaron el catalizador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ sobre una sílice modificada con MAO *in situ* y *ex situ*. Las actividades aumentaron al aumentar las relaciones $[\text{Al}]_{\text{MAO}}/[\text{Zr}]$. En el sistema *in situ* se mostraron las mayores actividades porque se obtenían más especies activas por este método.

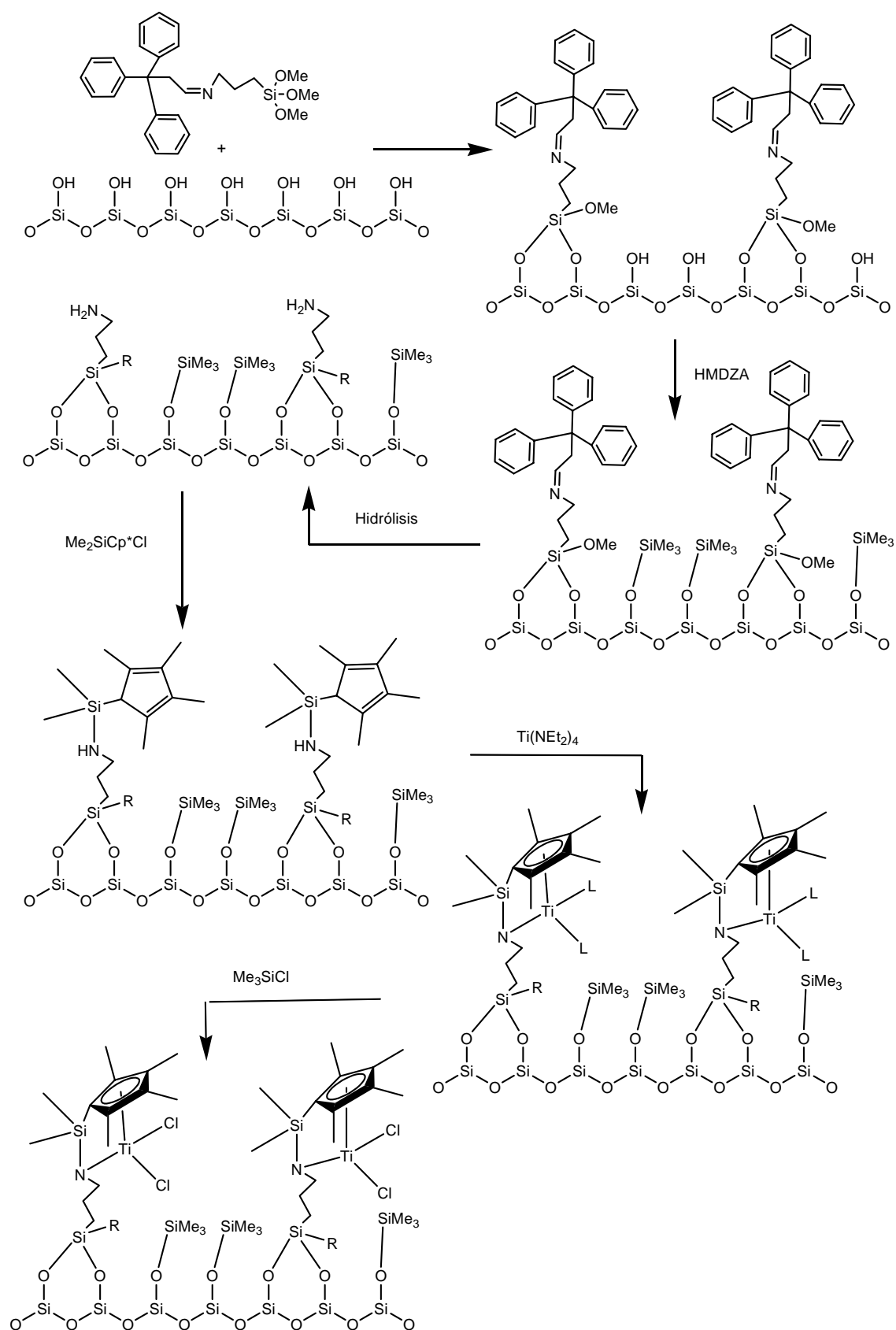
Método 3- El tercer método consiste en la inmovilización de ligandos ciclopentadienilo en el soporte, seguido de la adición de una sal del metal para obtener así el metalloceno sintetizado en el propio soporte. Esto involucra cuatro pasos: Paso 1- modificación de la superficie de la sílice por la adición de compuestos tales como SiCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, SiOCl_2 , ó MeSiCl_2 . Las condiciones típicas de reacción son reflujo en tolueno durante 48 horas. Paso 2- reacción de la sílice modificada con la sal de litio del derivado ciclopentadienilo para ser inmovilizado. Paso 3- tratar con butil-litio en hexano para obtener los nuevos derivados ciclopentadienil-litio. Paso 4- reacción del sistema con haluros del metal (**Esquema 17**).

En cualquier caso, este método no permite la preparación de un catalizador soportado bien definido.¹⁶⁷ Esto es debido a que, en paralelo al proceso deseado, tienen lugar otras reacciones que conducen a la formación de otras especies en la superficie del soporte.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Por eso, McKittrick y Jones¹⁷¹ han preparado una técnica para obtener un catalizador con centros aislados, uniformes y estructuras caracterizadas detalladamente. Para ello han propuesto una metodología en la que primero se funcionaliza la sílice con grupos aminopropilo.¹⁷² Estos actúan a modo de espaciadores al sintetizar sobre estos grupos el metalloceno (**Esquema 18**). El catalizador así obtenido presentaba una mayor actividad en polimerización de etileno que el equivalente homogéneo y que el soportado por otras técnicas.¹⁷¹



Esquema 17. Preparación de un metaloceno soportado por el método 3

Otra opción es partir de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, tales como las sílices modificadas orgánicamente (ORMOSILS).¹⁷³ Estos materiales poseen una composición homogénea sin la presencia de grupos silanol residuales. Sobre estos materiales modificados con grupos indenilo se han sintetizado los metalocenos soportados.¹⁷⁴

Esquema 18. Síntesis propuesta por McKittrick y Jones¹⁷¹

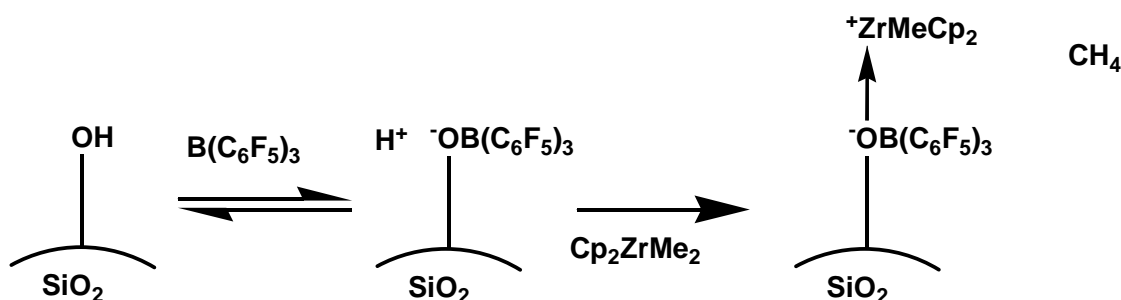
Método 4- Este método es el que produce catalizadores con mayor actividad y consiste en la inmovilización en un solo paso del complejo metalloceno preactivado con MAO en un disolvente y luego la adición de la disolución sobre el soporte sin modificar.¹⁵⁷ Este método presenta ventajas frente a los anteriores. Este proceso maximiza el número de centros activos por la activación del metal en disolución, en vez de realizar el proceso con el componente inmovilizado. Se puede obtener alta actividad catalítica con bajas relaciones Al/Zr. Para minimizar la cantidad de disolvente se ha ideado un procedimiento que usa baja presión para que aumente la penetración en los poros del soporte.¹⁷⁵ Este método presenta la ventaja de que el catalizador ocupa mejor los poros del soporte y se reduce el volumen de disolvente usado, bajando así el tiempo de preparación y el coste. Este método se conoce como impregnación a humedad incipiente.¹⁷⁶

Para la obtención de estos catalizadores heterogeneizados se han desarrollado detalladas guías para la selección de soportes según la composición, tamaño de partícula, distribución de tamaño de poro y densidad de grupos OH en la superficie.

Como alternativa a estos métodos de fijación del metalloceno está el sustituir el MAO por un borano o un borato¹⁷⁷⁻¹⁷⁹. Pero la heterogeneización de estos sistemas catalíticos es más problemática debido a que aquí es más fácil que el centro metálico reaccione con los grupos hidroxilo o los grupos siloxano de la superficie de la sílice y se desactive. Estos sistemas se ven muy influenciados por las impurezas, por eso los compuestos alquilo de aluminio son usados también como *scavenger* cuando se usan para modificar el soporte sobre el que se heterogeneizará.¹⁸⁰ Así se suele pasivar previamente la superficie de la sílice con un alquilo de aluminio. Hlatky y Upton¹⁸¹ utilizaron una disolución de AlEt₃ en heptano para hacer esta pasivación y eliminaron el disolvente. Posteriormente fijaron el metalloceno dimetilo activado con el correspondiente borano en tolueno, aunque observaron que era preferible fijar primero el activador y luego hacerlo reaccionar con el metalloceno en pasos distintos. Sorprendentemente, activadores borato no fluorados, no compatibles en disolución con los metallocenos, pueden ser usados cuando el catalizador está soportado. Un mecanismo propuesto de reacción de un soporte funcionalizado con un borano y el metalloceno se muestra en el **Esquema 19**.¹⁸² Debido a la inestabilidad de los compuestos metalloceno dimetilo, se parte de los dicloruro y se hacen reaccionar con

complejos alquilo de aluminio para obtener los centros activos en polimerización de olefinas.¹⁸³⁻¹⁸⁵ Así, el complejo CpTiCl_3 soportado sobre sílice es inerte catalíticamente cuando se le añade TMA, pero tras la adición de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ó $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ es activo en polimerización de propileno.¹⁸⁶

La corporación EXXON ha divulgado recientemente una estrategia de fijación del metalloceno en la que no se usa MAO, que consiste en formar en la superficie las especies metal-alquilo catiónicas con ayuda de boranos.¹⁸⁷ La estrategia se basa en la reacción de la sílice con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y posteriormente con dimetilanilina, para formar una sílice modificada con siloxiborato de anilinio superficial, que posteriormente es tratado con el metalloceno dialquilo para dar lugar a la especie catiónica.^{188,189} Estos sistemas presentan altas actividades en polimerización de etileno y propileno.



Esquema 19. Sílice funcionalizada con boranos

4.3. Características del catalizador soportado

En los catalizadores soportados nos vamos a encontrar un gran número de parámetros que van a influir en las propiedades y estructura del polímero (**Figura 5**). Así, por ejemplo, entre estos parámetros nos encontramos que la temperatura de polimerización influirá en aspectos como la isotacticidad o la estereorregularidad del polímero final.^{190,191}

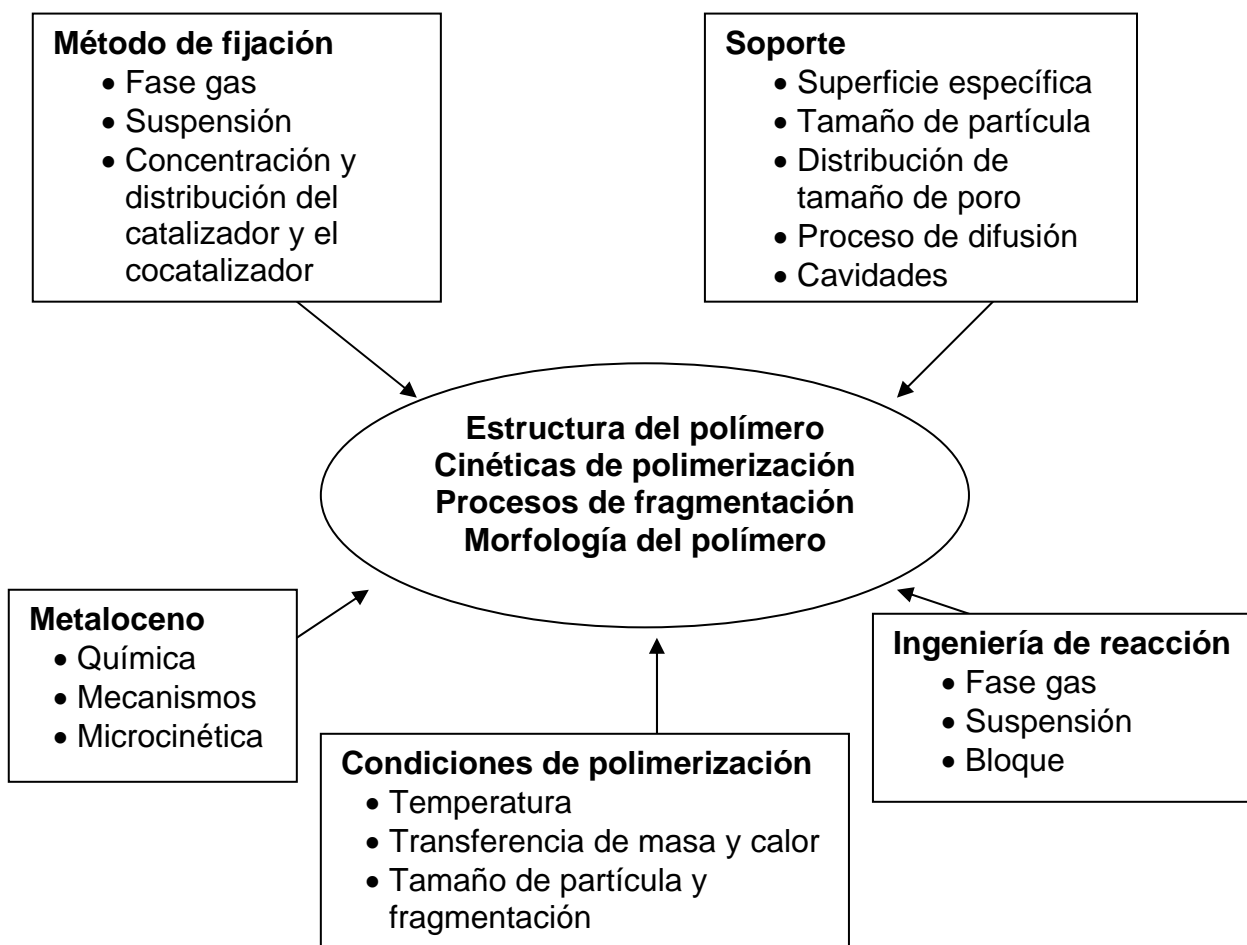


Figura 5. Parámetros que influyen en las cinéticas de polimerización, estructura del polímero, morfología del polímero y en el proceso de fragmentación del soporte durante la polimerización de olefinas.¹⁹²

Las características generales de los catalizadores metaloceno soportados son:

- a) Necesitan menores relaciones Al/Zr para obtener el máximo de actividad. Se ha comprobado que las relaciones aluminóxano/metaloceno usadas para los sistemas metaloceno soportados son significativamente menores (en un rango entre 50 y 400) que la necesaria para el mismo caso de metaloceno homogéneo. La necesidad de menores cantidades de MAO en los catalizadores soportados se atribuye a la inmovilización del metaloceno que previene la desactivación por procesos bimoleculares.

- b) La posibilidad de su activación por alquilos de aluminio comunes (TMA, TEA, TIBA) en ausencia de MAO.
- c) Salvo unas pocas excepciones, en la mayoría de los casos, la productividad del catalizador soportado es entre la mitad y la décima parte del homogéneo. Esto se atribuye a una menor difusión del monómero al interior de los poros del soporte, pero también puede ser debido a una menor formación de centros activos ya que se cree que tan sólo un 1% de las especies circonoceno fijadas sobre la sílice son activas en polimerización.¹⁹³ También se atribuye esto al impedimento estérico debido al soporte.^{123,132}
- d) Por otro lado, el metaloceno adsorbido no siempre mantiene su particular capacidad estereorreguladora.²³
- e) Otro problema que pueden presentar es lo que se conoce como *leaching*, es decir, que parte del catalizador se separa de la superficie del soporte y puede causar problemas en el reactor al dar un proceso de “fouling” o polímeros de bajo peso molecular que se pegan en las paredes del reactor.

Si estos métodos siguen desarrollándose, incluyendo su caracterización estructural y su aplicación en la obtención de nuevos polímeros, se podría llegar a la sustitución de los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta que están siendo utilizados desde hace 40 años, obteniéndose nuevos polímeros con mejores propiedades.

Ejemplos de este tipo de nuevos polímeros, que están empezando a ser comercializados son:

- Poliestireno sindiotáctico: Constituye un material con alto punto de fusión que competirá en el futuro con las poliamidas y otros termoplásticos de ingeniería de mucho mayor coste.
- Copolímeros etileno-norborneno: Plásticos de gran dureza que competirán con los policarbonatos en el mercado de los CD-ROMS.

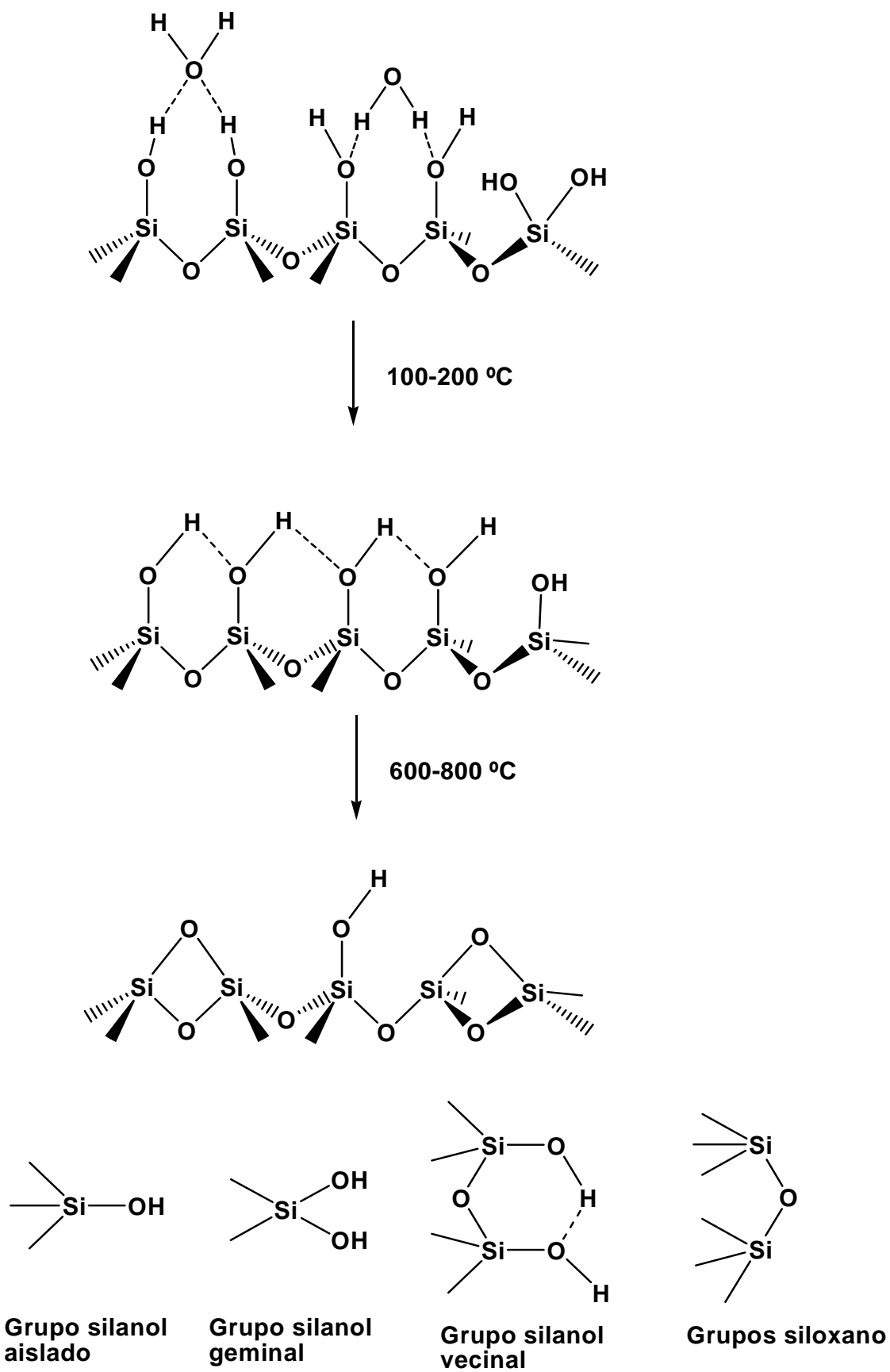
No obstante, los polímeros que ya están más desarrollados utilizando catalizadores metaloceno son el polietileno y el polipropileno.

Actualmente, todas las grandes compañías petroquímicas del mundo están investigando en este campo para situarse en una posición ventajosa en el mercado de los polímeros sintetizados con catalizadores metaloceno.

4.4. La sílice

La correcta elección del material soporte así como sus propiedades (tamaño de poro, superficie específica, composición química) son factores importantes que influirán en la inmovilización del catalizador metaloceno y en la fragmentación del soporte durante la polimerización.

La sílice es el material más usado para soportar a los catalizadores metaloceno. Ésta se obtiene a partir de la neutralización de silicatos con ácido. La estructura porosa y la distribución de tamaños de poro se controlan por el tipo de reacción química y las condiciones experimentales.¹⁹⁴ El tamaño de los poros suele estar entre 1 y 20 nm. Estos poros pueden clasificarse además en microporos y en mesoporos. Estos poros son los responsables de la alta superficie específica, con rangos entre 250 a 1000 m²/g. Su superficie está compuesta de puentes siloxano ($\equiv\text{SiOSi}\equiv$) y grupos silanol ($\equiv\text{SiOH}$) cuya concentración depende de los tratamientos térmicos aplicados.¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ Las propiedades químicas de la sílice se encuentran concentradas en su superficie, especialmente debido a la presencia de grupos silanol. Un cambio en la estructura debido a un tratamiento químico o térmico puede alterar fuertemente sus propiedades. En el **Esquema 20** se muestran las distintas especies que se encuentran en la superficie de la sílice inducidas por un tratamiento térmico. En la sílice pura, la concentración máxima de grupos OH es de 8 por nm².¹⁹⁸ Estos grupos pueden ser geminales o pueden estar aislados. Esta superficie hidroxilada es hidrofílica y adsorbe agua fácilmente del aire. El agua fisisorbida puede ser eliminada calentando entre 100 y 200 °C sin afectar apenas a los grupos silanol. Aquí la cantidad de grupos OH por nm² es de 5,5 aproximadamente. El número de grupos hidroxilo decrece continuamente al aumentar la temperatura con la que se trata la sílice hasta llegar a menos de 1 grupo OH por nm², por encima de los 400 °C. Cuando la sílice se encuentra en esta situación su superficie es hidrofóbica.



Esquema 20. Representación de la superficie de la sílice

Estos grupos de la superficie de sílice pueden reaccionar con los complejos metaloceno dicloruro para formar grupos Si-O-M que pueden ser convertidos en catalizadores activos cuando se adiciona un cocatalizador.

Para estudiar la superficie de la sílice y las reacciones sobre estas se han utilizado diferentes modelos tales como trialquilsilanoles y oligómeros silsesquioxanos poliédricos.¹⁶⁸

4.5. Sílices modificadas

Los estudios de heterogeneización de metalocenos indican que la impregnación directa de los metalocenos sobre soportes como la sílice no dan lugar a un sistema catalítico de aplicación práctica por su baja productividad. Esto es debido a la disminución drástica de la actividad catalítica, atribuida principalmente a las bajas cantidades de metaloceno inmovilizado.^{122,123,156} Otra razón puede ser causada por la propia superficie de la sílice que tiene un papel en el acceso del monómero al centro activo, ya que impide su acceso reduciendo así la actividad catalítica. Finalmente el sistema catalítico que contiene grandes cantidades de metal por impregnación química sufre la destrucción de los centros activos por interacciones bimetalicas.

Las sílices han sido químicamente modificadas con compuestos que actúan a modo de espaciadores entre la sílice y el metaloceno. Muchos de los estudios realizados que usan sílices químicamente modificadas han buscado mejorar el acceso del monómero al centro activo usando un espaciador entre la superficie de la sílice y el metaloceno¹⁹⁹ y, teniendo en cuenta las actividades que se han obtenido, muchos de estos han sido un acierto.

Un método para obtener metalocenos soportados estables sobre sílices modificadas es poniendo en contacto una sílice deshidroxilada a 723 K con el correspondiente organosilano a temperatura ambiente en tolueno. Se elimina el disolvente y se fija luego el metaloceno durante 1 hora a 353 K.²⁰⁰

Al usar sílices químicamente modificadas no siempre es necesario el uso de MAO como cocatalizador para la activación, como demostraron Soga y

colaboradores²⁰¹ al preparar una sílice modificada con $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ sobre la que fijaron el complejo Cp_2ZrCl_2 y usaron $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ como activador. Este sistema presentó una actividad comparable a la del sistema catalítico partiendo de sílice sin estar químicamente modificada y al ser activado con MAO. La inmovilización del complejo Cp_2ZrMe_2 sobre sílice modificada con Me_3SiCl también dio lugar a un sistema con una actividad bastante alta en la polimerización de etileno en ausencia de cocatalizador.¹⁸⁰ El PhSiH_3 se ha usado también para modificar la superficie de sílice antes de inmovilizar un hidroxiborato para generar un cocatalizador borato heterogéneo.²⁰²

Dos Santos y colaboradores^{203,204} observaron el aumento de la actividad en polimerización de etileno usando Ph_3SiCl , Me_3SiCl y Me_2HSiCl como modificadores de la sílice, usando el $(\text{Cp}^{\text{nBu}})_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador soportado. Se encontró que la función de los organosilanos era la de espaciadores horizontales que permitían conseguir especies metaloceno separadas en la superficie de la sílice (**Figura 6**). Estos autores realizaron un estudio para ver la cantidad de complejo $(\text{Cp}^{\text{nBu}})_2\text{ZrCl}_2$ que se fijaba sobre una sílice modificada con cantidades crecientes del compuesto espaciador Ph_3SiCl . Vieron que al aumentar la cantidad del espaciador fijado sobre la sílice se fijaba menos metaloceno. Al estudiar las actividades de estos sistemas catalíticos obtuvieron que la máxima actividad en polimerización se daba para el metaloceno fijado sobre una sílice modificada con silanos que contenía un 0,3% Si/SiO_2 , y sobre ésta se fijó un total de 0,5% Zr/SiO_2 a partir de una disolución inicial del complejo para obtener el 1,5% teórico. Esta actividad era el doble que la que se obtenía para el complejo soportado sobre sílice sin modificar, sobre la que se llegó a fijar un 0,85% partiendo también del 1,5% teórico. Llegaron a la conclusión de que cantidades mayores al 0,3% Si/SiO_2 deben desactivar las especies catalíticas. Al usar Me_3SiCl en la misma relación Si/SiO_2 , al tener menos impedimento estérico permite que se fije más metaloceno y da una mayor actividad en catálisis. Al aumentar la cantidad de Me_3SiCl también se fija menos cantidad de metaloceno y también baja su actividad, probablemente a causa de la desestabilización de las especies activas por los grupos metilo del silicio, aunque, por otro lado, desestabiliza menos que los grupos fenilo, ya que al aumentar la concentración de Me_3SiCl al 1%, baja menos la actividad que con el Ph_3SiCl al 1%.

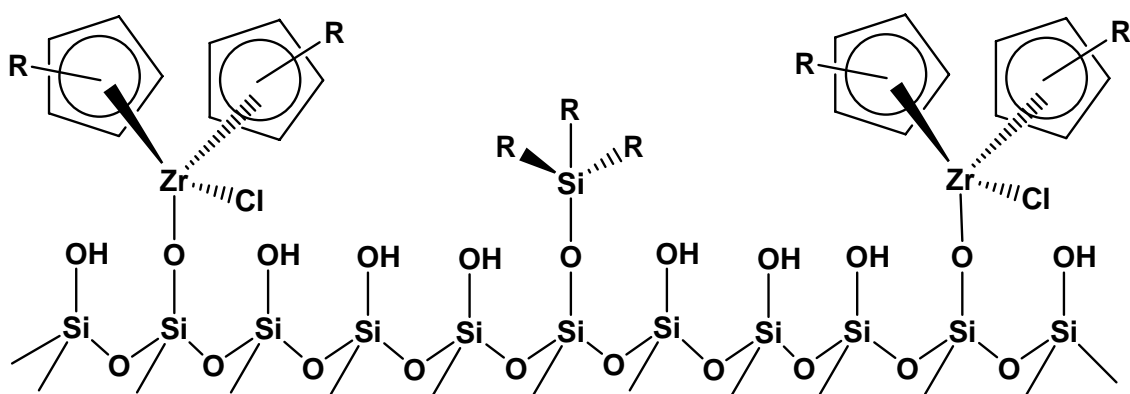


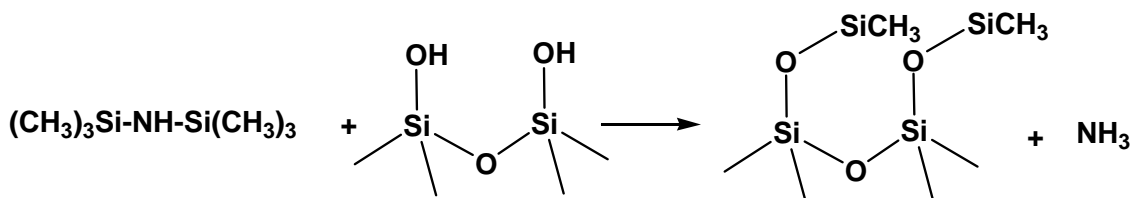
Figura 6. Catalizador soportado sobre una sílice con un espaciador

La reacción entre los modificadores y la sílice da lugar a un primer consumo de los grupos OH. El consumo previo de grupos silanol con estos compuestos antes de fijar el metalloceno generó especies catalíticas muy separadas, hecho confirmado por modelos moleculares.²⁰⁵ Se obtuvieron resultados similares para las sílices modificadas con polimetilhidrosiloxano (PMHS) en homopolimerización de etileno²⁰⁶ y para algunos organosilanos y organoestannanos en copolimerización de etileno-propeno.²⁰⁷ El PMHS es un oligómero que posee grupos Si-H que pueden reaccionar con los grupos silanol y con los circonocenos, eliminando HCl. El consumo de grupos silanol por el PMHS da lugar a una reducción significativa de las especies circonoceno resultantes,²⁰⁸ al igual que ocurre con otros organosilanos.²⁰⁵ Se ha verificado que cuando se fija el metalloceno sobre una sílice modificada con PMHS con un 3% PMHS/SiO₂, disminuye el número de grupos OH ya que se ha visto en su banda de IR una disminución de la intensidad de la señal de estos grupos,²⁰⁸ con lo que el metalloceno consume los grupos hidroxilo que no han reaccionado con el PMHS. También es posible que se fije en los enlaces Si-H del PMHS. Cuando se utiliza este modificador al 5% Si/SiO₂, el complejo soportado (Cp^{nBu})₂ZrCl₂ presenta su máxima actividad al compararse con otras concentraciones de PMHS o se compara con otros métodos para soportarlo. Este espaciador da lugar a dos especies activas distintas, como mostró la curva bimodal de distribución de pesos moleculares del polímero: una es probablemente producida por la reacción del metalloceno con los grupos silanol y otra por la reacción con los grupos Si-H del PMHS.

Otros organosilanos utilizados como modificadores de la sílice que actúan como espaciadores moleculares son los utilizados por Britcher y colaboradores,²⁰⁹ el γ -aminopropiltrimetoxisilano, el γ -mercaptopropiltrimetoxisilano y el viniltrimetoxisilano. Sobre las sílices modificadas con estos espaciadores se fijó el Cp_2ZrCl_2 y el Cp_2ZrClH . De las muestras preparadas se observó que se obtenía una mayor actividad con el metaloceno Cp_2ZrClH fijado sobre la sílice modificada con el vinil silano.

También se han usado como agentes modificadores de la sílice para la obtención de especies catalíticas más separadas entre sí, evitando de este modo las posibles interacciones bimoleculares, compuestos tales como el hexametildisilazano,²¹⁰ que se usa para proteger grupos hidroxilo dando grupos trimetilsililo, pudiéndose acelerar esta reacción utilizando LiClO_4 como catalizador.²¹¹

Hair y colaboradores²¹² demostraron por sus estudios de espectroscopía infrarroja que el hexametildisilazano (HMDZA) reacciona preferiblemente con los grupos silanol sin puentes de hidrógeno de la superficie de la sílice (**Esquema 21**). Consecuentemente, los estudios de Haukka y colaboradores²¹³ propusieron que el hexametildisilazano bloquea selectivamente a estos grupos silanol.

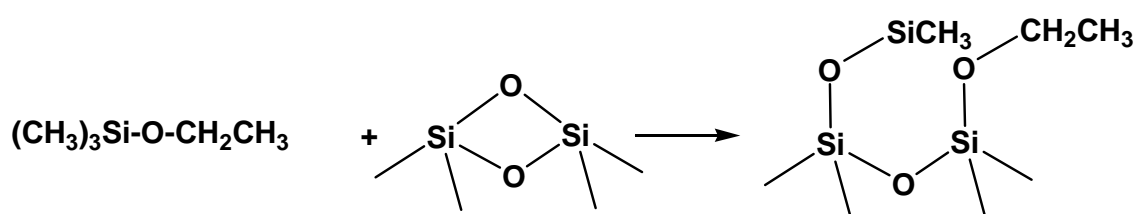


Esquema 21. Reacción del HMDZA con los grupos silanol

Haukka y colaboradores²¹⁴ observaron en 1993 que los grupos trimetilsililo que se forman en la superficie de la sílice al ser modificada con el HMDZA no son inertes. Analizaron el sólido resultante de la reacción entre el TiCl_4 y la sílice sililada con el HMDZA. Vieron que la cantidad de carbono disminuía, con lo que los grupos trimetilsililo debían haber sido eliminados como un compuesto volátil.

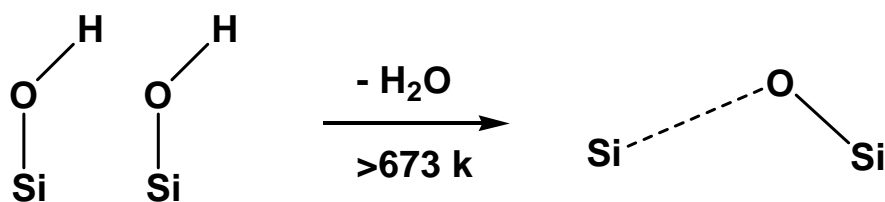
Dufrenne y colaboradores¹³³ vieron que se fijaba poca cantidad de complejo metaloceno sobre una sílice deshidroxilada a 600° C y modificada con HMDZA. Puesto que los únicos grupos restantes en la superficie son los puentes siloxano tensos, la baja, aunque detectable, cantidad de metaloceno fijado debe ser a través de dichos grupos.

Se ha estudiado que los compuestos clorosilanos al reaccionar con los grupos silanol dan lugar a la formación de HCl,²¹⁵ pero también se ha visto que pueden reaccionar con los puentes siloxano tensos sin desprender en este caso HCl.²⁰⁵ Blümel²¹⁶ y Dubois y Zegarski²¹⁷ demostraron que los alcoxisilanos reaccionan de forma similar con los puentes siloxano tensos (**Esquema 22**).

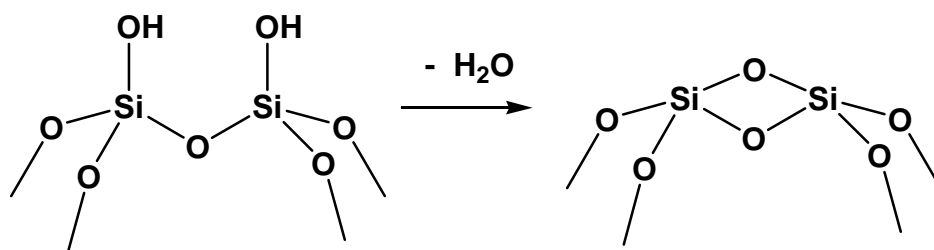


Esquema 22. Reacción con los puentes siloxano

Con el tratamiento térmico se forman grupos siloxano tensos en la superficie de la sílice, como consecuencia de la condensación de dos grupos silanol. Estos grupos son muy reactivos debido a que presentan una gran tensión (estimada 23 Kcal/mol Si-O)²¹⁸ a causa de la gran distorsión de los ángulos O-Si-O y Si-O-Si.²¹⁹ Morrow y colaboradores han publicado que estos puentes siloxano son asimétricos (**Esquema 23**) donde un átomo de silicio es deficiente de electrones.²²⁰ Bunken y colaboradores han propuesto al silicato tetraédrico de borde compartido como el modelo de puentes siloxano tensionado²¹⁹ (**Esquema 24**).

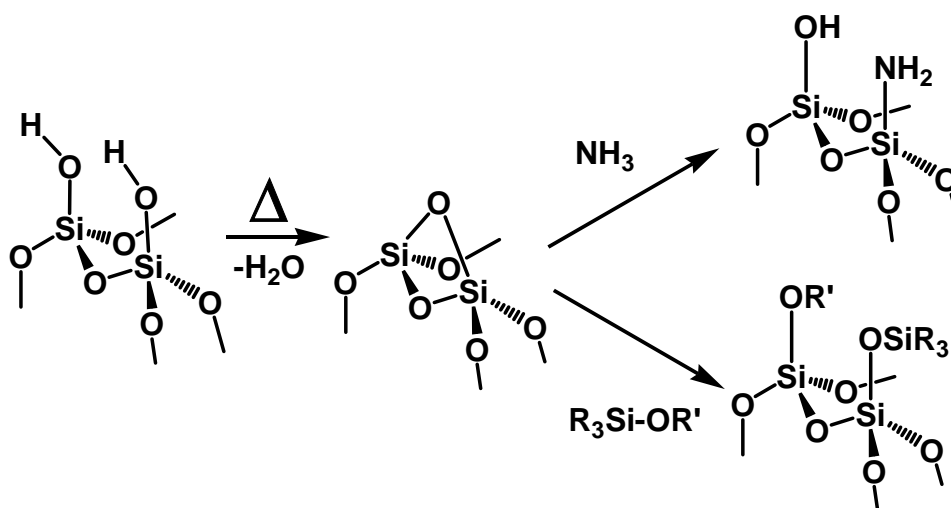


Esquema 23. Propuesta de Morrow para los grupos siloxano



Esquema 24. Puente siloxano

Estos grupos tensionados pueden activar enlaces covalentes²²¹ tales como enlaces Si-O en éteres de silicio o enlaces N-H en amoniacos (Esquema 25).



Esquema 25. Reacciones de los puentes siloxano con amoniacos y un alcoxisilano

Los agentes de acoplamiento alcoxisilano, por ejemplo $(R'O)_3SiR$, son usados con frecuencia para unirse a la superficie de la sílice mediante una reacción con los grupos silanol con la eliminación de ROH. Dubois y colaboradores²¹⁷ propusieron un nuevo mecanismo el cual consiste en un ataque nucleofílico del grupo alcoxisilano a un anillo siloxano altamente tensionado. La extensión de la reacción incrementa con la deshidroxilación, pero no modifica la concentración de los grupos hidroxilo en la superficie de la sílice a temperaturas suaves. El etoxitrimetilsilano ($EtOSiMe_3$) reacciona de manera similar²¹⁶ con la sílice parcialmente deshidroxilada, y da lugar a especies bien definidas enlazadas a la superficie. En este caso, el grupo trimetilsililo que se une a la superficie tiene un grupo etóxi adyacente.

Recientemente, Yoshida ha propuesto¹⁰⁸ que los puentes siloxano tensionados son, de hecho, centros radicales del tipo $\equiv Si-O^\bullet$ y $^\bullet Si\equiv$ presente en sílices deshidroxiladas entorno a los 673 K. Estos centros son caracterizados por bandas a 891 y 910 cm^{-1} en su espectro IR.

4.6. Metalocenos con anillos ciclopentadienilo funcionalizados con cadenas con elementos σ -dadores

La razón más frecuente para una fijación fuerte del catalizador a la superficie de un soporte es prevenir que se desprenda de la superficie y cause “fouling” en el reactor. Las causas por las que el catalizador es desorbido del soporte durante la polimerización no están claras del todo.

Una opción de tratamiento para que el catalizador se fije al soporte sin que se mueva es sintetizar el catalizador sobre el propio soporte o por polimerización de los sustituyentes del complejo metálico. Otra opción es por la unión del complejo metálico a la sílice por un sustituyente en el anillo Cp al reaccionar éste con los grupos reactivos de la superficie de la sílice. La química de los complejos con anillos Cp funcionalizados con un grupo σ -dador ha crecido rápidamente y está siendo explorada por muchos grupos.

Los ciclopentadienilos funcionalizados con un grupo σ -dador tienen una especial atracción como materiales de partida para la síntesis de nuevos complejos.²²²⁻²²⁵ En la

última década, ha aumentado el número de nuevos anillos Cp sustituidos en la literatura. Como se ha demostrado en algunas publicaciones,^{226,227} la introducción de grupos funcionales en los anillos ciclopentadienilo puede variar el entorno electrónico del átomo metálico, cambiando por lo tanto las propiedades físicas y químicas de los derivados organometálicos. Estos cambios pueden ser atribuidos tanto a efectos electrónicos como estéricos causados por el reemplazamiento total o parcial de los átomos de hidrógeno del anillo Cp por otros grupos.²²⁸⁻²³⁰

Hay relativamente pocos compuestos con anillos ciclopentadienilo funcionalizados sin que el sustituyente esté directamente unido al metal, debido principalmente a la dificultad que existe para encontrar grupos inertes ante los reactivos organometálicos.

Los anillos funcionalizados con grupos dialquilamino se han estudiado por varias razones:²³¹

- El átomo de nitrógeno puede coordinarse a la vacante del metal, bloqueando el sitio de coordinación. Por otro lado, esto podría servir para estabilizar el complejo.
- Esta interacción no es muy fuerte y puede permitir el fácil cambio del ligando. La coordinación reversible al centro metálico tiene especial interés para los procesos catalíticos.
- El grupo amino puede coordinarse a un metal deficiente de electrones adyacente, dando lugar a un complejo bimetálico, que se estabiliza por interacciones adicionales.
- El grupo amino permite una interacción con superficies ácidas de Lewis o de Brønsted. Este efecto es de especial interés para la heterogenización.²³¹
- La solubilidad de los compuestos organometálicos se ve también alterada. La cuaternización de los grupos amino conduce a un incremento dramático de la solubilidad en disolventes polares y hace posible el reciclaje del precatalizador por extracciones simples.²³²

- Los efectos electrónicos y estéricos de estos grupos se pueden variar en función del lugar del sustituyente en el anillo y del fragmento amino, lo cual variará la química del metaloceno.
- La presencia de enlaces N-H permite funcionalizar estos grupos con otros sustituyentes.
- La presencia de grupos amino protonados permite reacciones de transferencia de protones y así abrir nuevas rutas sintéticas.

Los metalocenos (Ti y Zr) con anillos sustituidos con grupos amino son más sensibles al aire y a la humedad que los mismos complejos sin sustituir. Pero estos complejos parecen tener características especiales como precatalizadores en reacciones de polimerización de olefinas.

Cuando los sustituyentes poseen un átomo de oxígeno es difícil encontrar un metaloceno en el que este átomo no se encuentre unido al centro metálico. Así, en los primeros metalocenos del grupo 4 con grupos de tipo éter en la cadena unida al anillo, el oxígeno se encontraba unido al centro metálico pudiéndose considerar como complejos quelatos.²³³⁻²³⁷ En el caso del grupo funcional tipo éter de silicio, como el O-SiMe₃, también es difícil encontrar un ejemplo sin que el grupo se una directamente al metal, reaccione con el enlace M-Cl para dar lugar al alcóxido organometálico y se desprenda ClSiMe₃, siendo éste un método de gran utilidad para la síntesis de los mismos.^{238,239} Esta circunstancia limita la utilización de este grupo en cierto tipo de reacciones en las que los compuestos deseados han de mantener intacto el mencionado enlace O-SiMe₃. Así, se han sintetizado metalocenos con sustituyentes éter de silicio y puesto en contacto con la sílice para producir catalizadores activos en presencia de MAO, tales como $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Ind}]\text{ZrCl}_3$,²⁴⁰ $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$,²⁴¹ $(\text{MeO})_2\text{MeSiCpTiCl}_3$ ²⁴² y el $[(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiCp}]\text{CpZrCl}_2$.²⁴³

La presencia de estos grupos funcionales en las cadenas sustituyentes de los anillos Cp reduce la actividad en polimerización homogénea, estando la actividad relacionada con la distancia entre el oxígeno y el centro metálico.²⁴⁴ La reducción de actividad debida al oxígeno se ha explicado por dos factores: el efecto inductivo^{227,245-247}

y la σ -donación del oxígeno al centro metálico.²⁴⁴ El efecto inductivo es despreciable al alejarse unos pocos grupos metileno. La reducción de la actividad debe ser provocada principalmente por la σ -donación (**Figura 7**). Esta conformación es inactiva en polimerización.²⁴⁴ Al aumentar la distancia Zr-O se dificulta la formación de la conformación inactiva. La actividad catalítica en polimerización es máxima cuando la conformación σ -dadora es muy desfavorable. Este resultado se podría obtener por la heterogeneización del metaloceno sobre la sílice al fijarse a través de este grupo funcional.

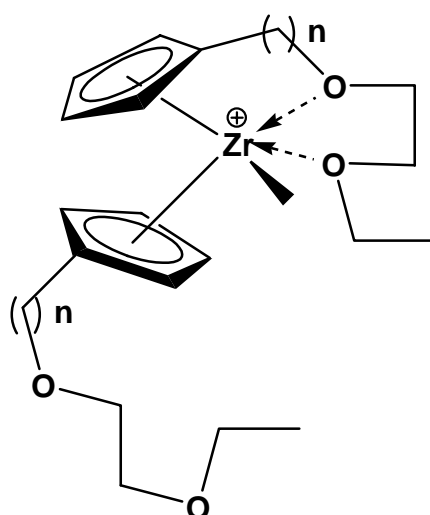
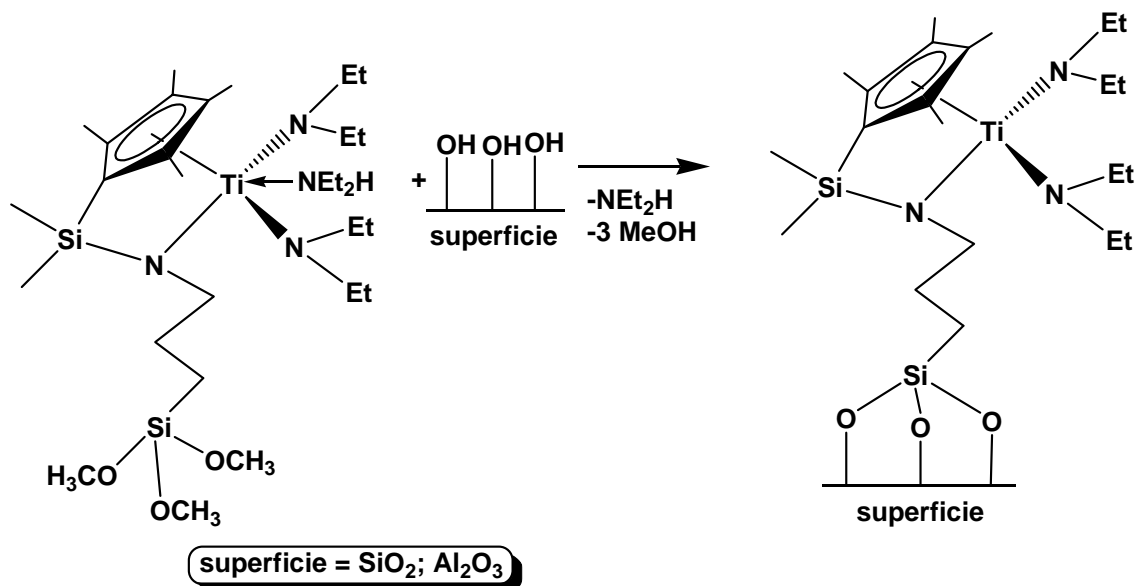


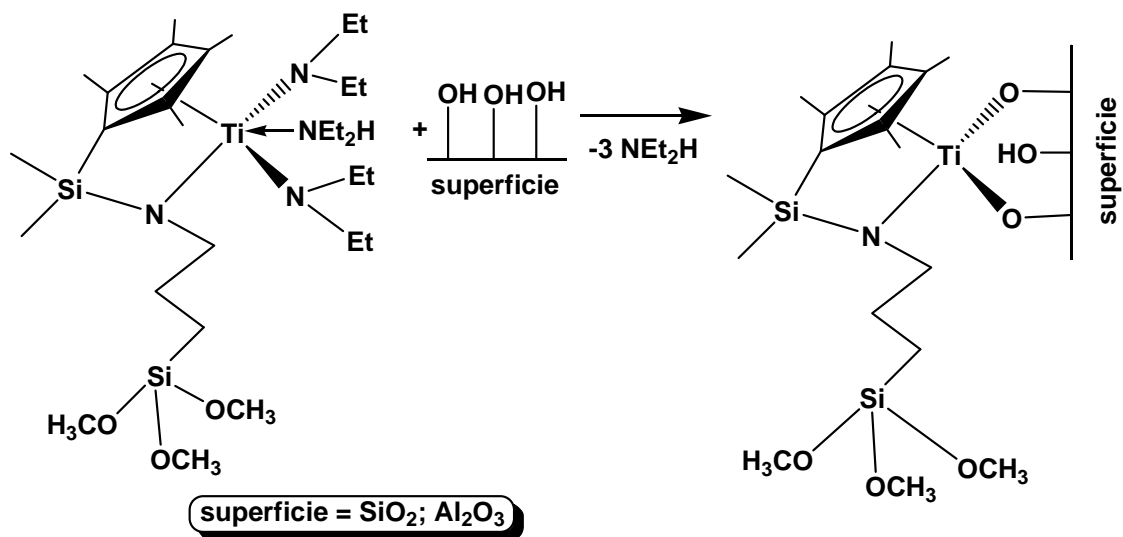
Figura 7. σ -donación del oxígeno al centro metálico

Hey-Hawkins y colaboradores¹³⁰ sintetizaron un titanoceno de geometría restringida que poseía el grupo funcional $-\text{Si}(\text{OMe})_3$, el cual no estaba unido al anillo metaloceno, que se utilizó para fijar al metaloceno sobre la superficie de sílice o de alúmina al reaccionar con los grupos hidroxilo de las mismas. De esta forma se obtenía un catalizador soportado con un espaciador entre el metal y la superficie del soporte pareciéndose así más a una situación homogénea (**Esquema 26**). Por otro lado, debido a la reactividad de las superficies inorgánicas, se puede esperar que también el grupo Et_2N - del complejo, que está unido al metal, pueda dar lugar un enlace metal-siloxi con

la superficie (**Esquema 27**). La actividad que presentó en polimerización de etileno y propileno con MAO como cocatalizador era similar al del análogo homogéneo.



Esquema 26. Fijación del titanoceno por los enlaces Si-(OMe)₃

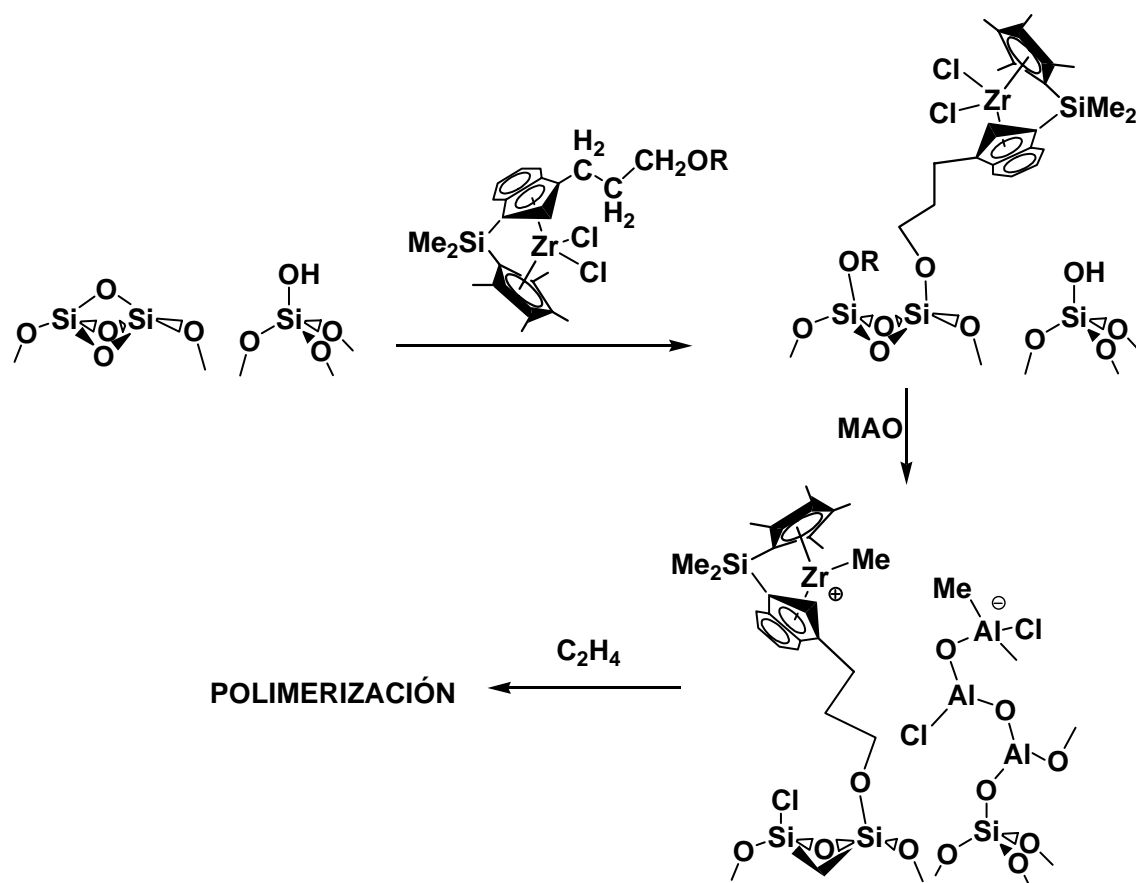


Esquema 27. Fijación a la superficie por los enlaces Zr-NEt₂

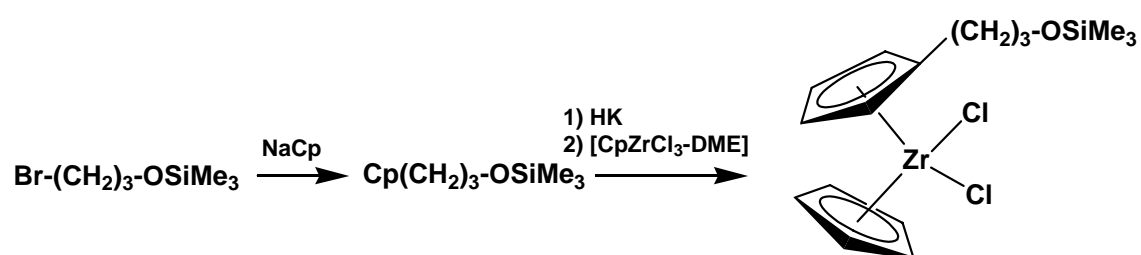
Pero no siempre es este grupo funcional más reactivo que los enlaces Zr-Cl del metaloceno para fijarse sobre un soporte. Serven y colaboradores²⁴⁸ quisieron fijar sobre un silsesquioxano, utilizado como modelo de la sílice, metalocenos que poseían un sustituyente en el anillo con el grupo funcional -Si(OEt)Me₂. Pero estos metalocenos se fijaron al silsesquioxano a través de los enlaces Zr-Cl en lugar del enlace Si-O del éter de silicio.

Dentro de nuestro grupo de investigación y en un trabajo paralelo a éste se han sintetizado también una serie de complejos sustituidos con grupos de tipo éter de silicio.²⁴⁹ Estos metalocenos soportados mostraron actividades similares o mayores que sus análogos no sustituidos de referencia. Se ha propuesto que se obtienen más especies superficiales activas de este modo que partiendo de los complejos convencionales sin sustituir. Estos nuevos complejos se fijaron a la superficie de la sílice para dar lugar a especies superficiales que recuerdan a la estructura del complejo análogo homogéneo, presentando mayor actividad catalítica (**Esquema 28**). Además, se ha observado que estos complejos soportados mostraban una actividad similar o mayor que los correspondientes catalizadores homogéneos, necesitando una reducida relación de Al/Zr de 100, mostrando así las ventajas de los catalizadores soportados (bajas concentraciones de MAO para activar el catalizador) y el uso de grupo reactivos en las cadenas de los anillos del metaloceno (especies más activas).

A lo largo de esta Memoria se estudia un complejo con un grupo éter de silicio, Cp(CH₂CH₂CH₂OSiMe₃)CpZrCl₂ (**RY1**), que es proporcionado por Respsol-YPF.¹²⁹ Este se obtiene preparando primero el anillo funcionalizado mediante la reacción de NaCp y Br-(CH₂)₃-OSiMe₂, el cual se ha sintetizado a su vez usando métodos clásicos de protección de alcoholes^{250,251} mediante la reacción de (SiMe₃)₂NH con dos moles de Br-(CH₂)₃-OH. Posteriormente se hace reaccionar al anillo funcionalizado con una suspensión de KH en THF a -78 °C para obtener la sal potásica, la cual se adiciona sobre una suspensión de [CpZrCl₃·DME] en tolueno a -78 °C (**Esquema 29**).²⁵²



Esquema 28. Fijación y activación de nuevos metallocenos con un grupo sililéter



Esquema 29. Síntesis del complejo RY1

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. MATERIALES

Todas las reacciones descritas en esta Memoria se han realizado bajo atmósfera inerte, con nitrógeno tipo N-50, suministrado por Air Liquid ($O_2 < 2$ ppm, $H_2O < 2$ ppm, $CO/CO_2 < 0,5$ ppm), utilizando técnicas de Schlenk y una caja seca modelo MBRAUN, debido a la gran inestabilidad frente al aire de reactivos y productos.

La sílice utilizada fue sílice Grace Davison SYLOPOL 2408, la cual presenta una superficie de $200\text{ m}^2/\text{g}$ según los datos del proveedor. Esta sílice fue deshidroxilada bajo vacío (10^{-2} mbar) durante 16 horas, calentando con un horno tubular a la temperatura deseada en cada experiencia, enfriada y guardada bajo atmósfera inerte. Esta sílice deshidroxilada se denominará $[SiO_2(T)]$, donde T será la temperatura en grados Kelvin a la que se trató la muestra.

El complejo Cp_2ZrCl_2 y el complejo Cp_2ZrMe_2 ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) (suministrados por Strem), el complejo $[Cp(CH_2CH_2CH_2OSiMe_3)]CpZrCl_2$ (**RY1**) (proporcionado por Repsol-YPF), los boranos $B(C_6F_5)_3$ y $[HNMe_2Ph]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**BrN**) (Aldrich), el triisobutilaluminio (Al^iBu_3 , TIBA) (Aldrich), el metilaluminoxano (MAO) (EURECENE 10, Crompton), tolueno deuterado (SDS) y Nujol (Aldrich) fueron usados sin ningún tipo de purificación previa.

Los silanos $EtOSiMe_3$, $(Me_3Si)_2O$ y $(Me_3Si)_2NH$, todos ellos suministrados por Aldrich, fueron degasificados y guardados en Schlenks que poseen un cierre hermético

de teflón, tipo Young, en atmósfera de nitrógeno, sobre tamiz molecular previamente activado mediante calentamiento en vacío a 200 °C durante dos horas.

El tolueno, suministrado por SDS, fue destilado con sodio como desecante, bajo atmósfera de nitrógeno y guardado sobre tamiz molecular al igual que los reactivos anteriores.

Las reacciones de polimerización fueron realizadas con etileno, suministrado por Air Liquid ($O_2 < 10$ ppm, $H_2O < 5$ ppm, $N_2 < 35$ ppm, CNHM < 420 ppm), el cual fue previamente secado pasándolo por una columna de Drierita suministrada por Aldrich (97% $CaSO_4$, 3% $CoCl_2$).

2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1. Sílice no modificada

Los catalizadores soportados fueron preparados bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas de Schlenk y caja seca. Se prepararon disoluciones de los complejos Cp_2ZrCl_2 y **RY1** en tolueno, con distintas concentraciones para obtener distintas cantidades del metaloceno soportado, las cuales se adicionaron a 1 g de sílice parcialmente deshidroxilada **SiO₂(773)** y la mezcla se agitó a 333 K durante 16 horas y con agitación de núcleo magnético en unos casos, ó 6 horas con agitación de paletas para otros experimentos. Las mezclas fueron filtradas en placas de vidrio fritado bajo atmósfera inerte y se lavaron 10 veces con 20 mL de tolueno. Los sólidos resultantes fueron secados bajo vacío a 343 K durante 16 horas.

2.2. Sílices modificadas con organosilanos

Para la obtención de las sílices modificadas con organosilanos se procedió de forma similar a la anterior. En este caso, se partió de 1 g de **SiO₂(773)** la cual fue tratada

con un exceso (5 mL) del correspondiente organosilano y la mezcla fue agitada a 333 K durante 16 horas con núcleo magnético. Los sólidos así obtenidos se filtraron y lavaron cuidadosamente con tolueno, de igual forma con la que se procedió con anterioridad. Se secaron y los materiales resultantes se impregnaron con una disolución de los complejos metalloceno y la mezcla se agitó a 333 K durante 16 horas y con agitación de núcleo magnético. Posteriormente se filtraron, lavaron y secaron los sólidos de igual forma a la que se procedió en el apartado anterior.

2.3. Sílices modificadas con MAO

La preparación de las sílices modificadas con MAO se realizó partiendo de distintas sílices deshidroxiladas las cuales fueron tratadas con 10 mL de MAO por cada gramo de sílice. La adición se realizó en frío usando un baño de acetona y nitrógeno líquido a 193 K. Posteriormente, se dejó reaccionar durante una hora, a temperatura ambiente, y agitando con paletas. La mezcla se llevó a sequedad bajo vacío y se secó durante 16 horas a 343 K. Los materiales resultantes se impregnaron con una disolución de los complejos metalloceno y la mezcla se agitó a 333 K durante 6 horas y con agitación de paletas. Posteriormente los sólidos así obtenidos se filtraron, lavaron y secaron de igual forma que los sólidos de los apartados anteriores.

3. CARACTERIZACIÓN

3.1. Espectroscopía Infrarroja-Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo fueron realizados en un espectrofotómetro Nicolet Magna 550-FT con estación de datos computerizable, usando una celda de infrarrojo equipada con ventanas de CaF_2 ó KBr y un septum para la adición de los reactivos; esta disposición permitió estudios *in situ* (**Figura 1**). Para la adquisición de los espectros, fueron acumulados un total de 32 registros (resolución 2 cm^{-1}).

Las muestras consistían en unas pastillas de unos 20 mg de sílice prensadas a 10 atmósferas de presión durante 20 segundos colocadas en un porta-discos de 1 cm de diámetro. Las muestras fueron deshidroxiladas a 773 K durante 16 horas y vacío.

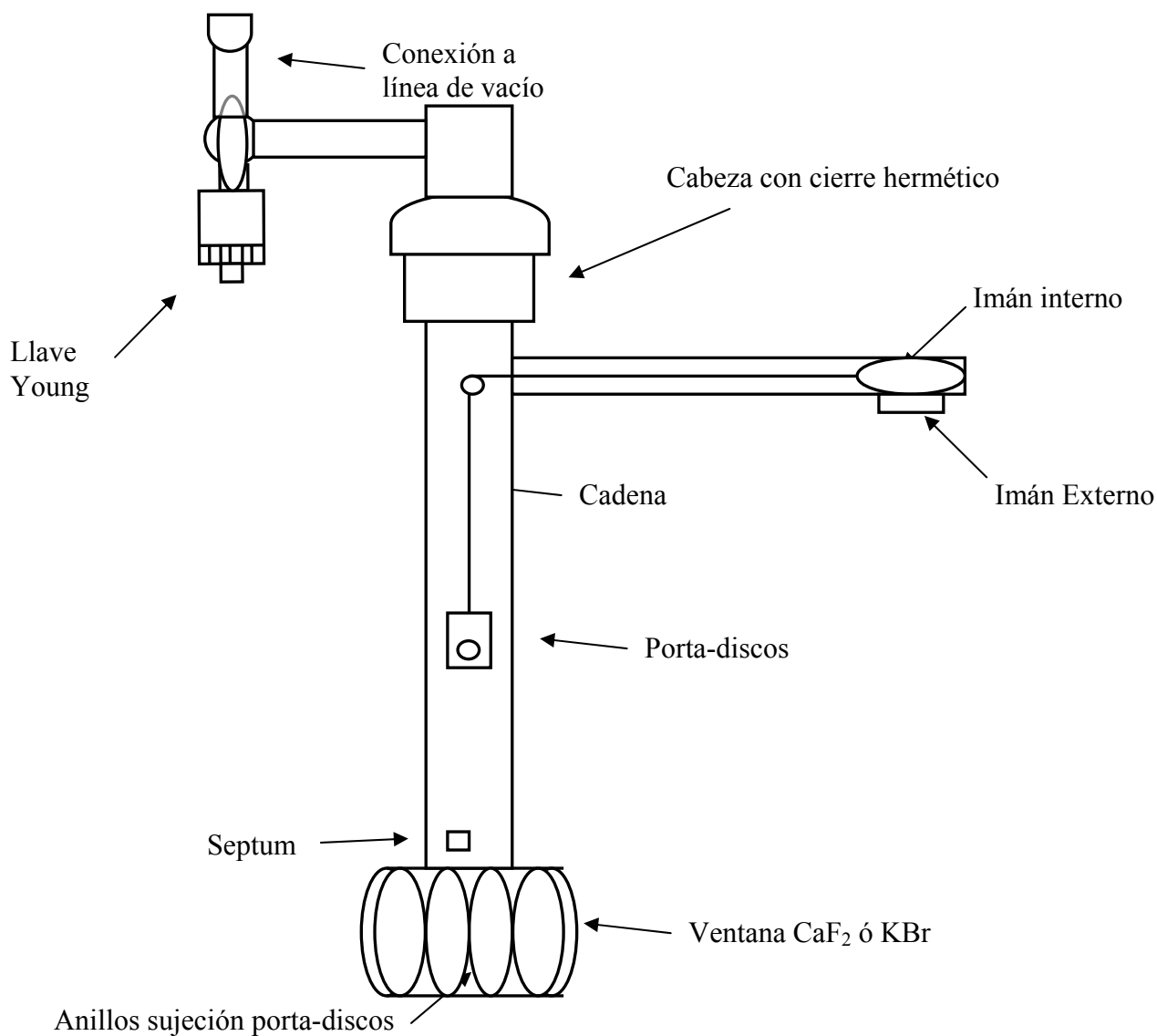


Figura 1. Celda de espectroscopía FT-IR

Para el estudio de la modificación de la sílice con organosilanos las muestras fueron expuestas a un exceso de vapores de estos compuestos, calentadas a 333 K

durante 16 horas y secadas en vacío durante 6 horas hasta que el espectro observado era reproducible.

El anclado del complejo metalloceno se realizó usando una disolución 10^{-2} M en tolueno para obtener aproximadamente un 1% Zr/SiO₂. Las muestras fueron calentadas a 333 K durante 1 hora, lavadas con tolueno y secadas en vacío a 343 K hasta que no se observó ningún otro cambio (se observó la sublimación del exceso de complejo). El MAO se adicionó como una disolución al 10% en tolueno y la cantidad añadida se calculó para obtener una relación Al/Zr aproximada 150:1. Tras la evaporación del disolvente, la muestra fue expuesta a una atmósfera de etileno de aproximadamente 50 torr de presión durante 10 minutos. Pasado este tiempo se eliminó el exceso de olefina.

Para el estudio con la sílice sin modificar se fijó el metalloceno previamente siguiendo los pasos ya descritos y posteriormente se activó con MAO de igual modo a como se procedió con anterioridad.

Para la modificación de la sílice con MAO la muestra fue tratada con una disolución al 10% en tolueno de MAO. Tras la evaporación del disolvente se fijó el metalloceno de forma similar a la anterior y se puso en contacto con etileno.

Los análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR) fueron repetidos en tres muestras diferentes para asegurar así la reproducibilidad.

3.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron realizados en tolueno y en benceno deuterado usando un espectrómetro Varian Unity FT-300 (300 MHz para ¹H-RMN y 75 MHz para ¹³C-RMN) con estación de datos computerizable.

3.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Los análisis de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) se realizaron con un espectrofotómetro con estación de datos computerizable Shimadzu UV-2501PC.

Los espectros de las muestras de catalizadores soportados fueron realizadas en Nujol para formar una suspensión y llevadas a unas celdas especiales de cuarzo bajo atmósfera de nitrógeno (1,0 cm de longitud de la celda) (**Figura 2**). El espectro de absorción se realizó entre 190 nm y 900 nm y se usó Nujol como referencia.

Las muestras en disolución fueron realizadas en tolueno con una concentración final en cubeta de $4 \cdot 10^{-4}$. Posteriormente se adicionaron cantidades variables de MAO de una disolución en tolueno al 10%. Las medidas se realizaron de igual modo que con las muestras en suspensión, pero usando tolueno como referencia.

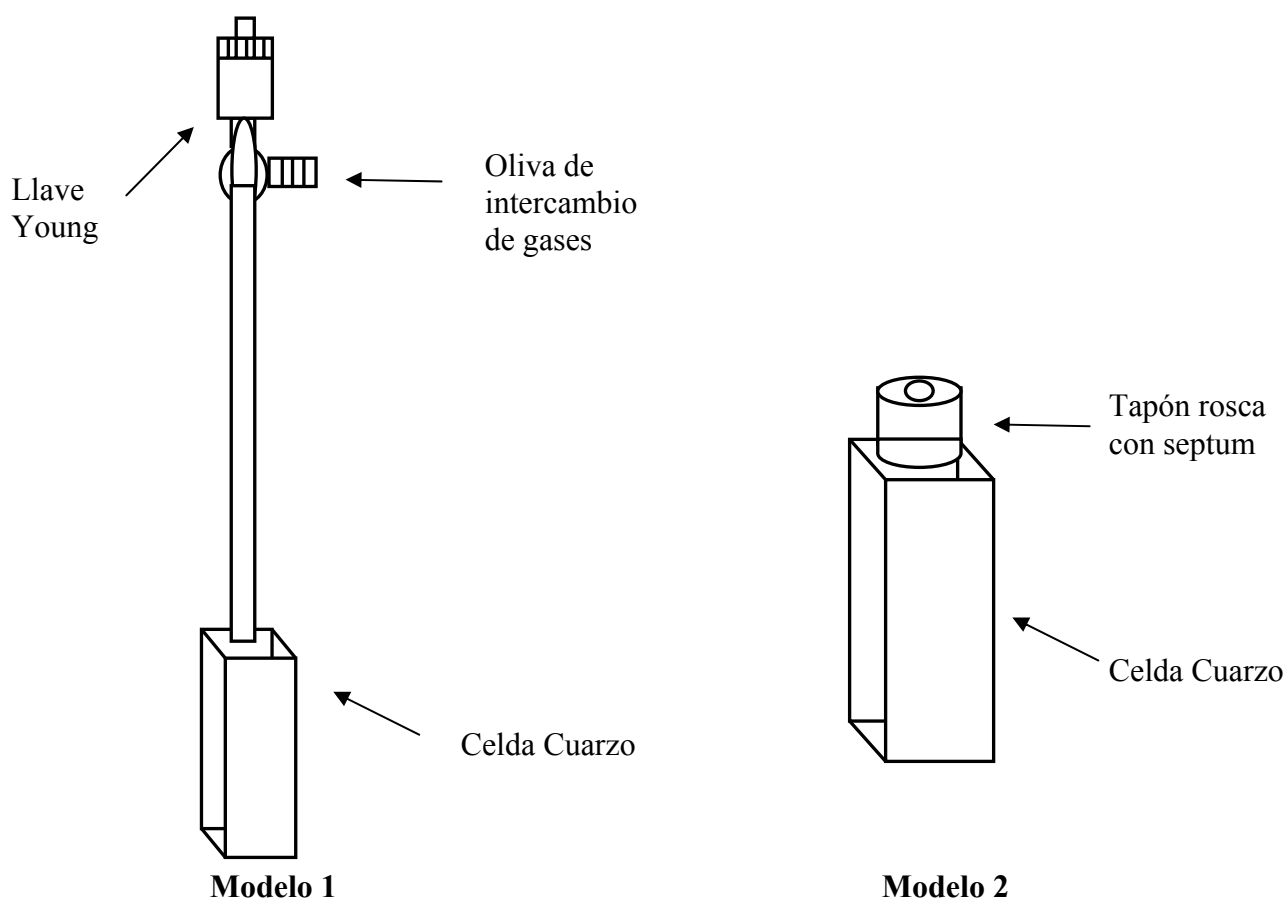


Figura 2. Celdas de espectroscopía UV-Vis

3.4. Análisis elemental

Los contenidos en Zr, C, Cl y Al de los catalizadores soportados fueron determinados por Mycroanalytisches Labor Pascher (Remagen-Bandorf, Alemania), mediante técnicas de Absorción Atómica – ICP.

3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los análisis fueron realizados en un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30, con una resolución de 5 nm, del Servicio de Microscopía Electrónica de la UCLM.

4. ENSAYOS DE POLIMERIZACIÓN

Los ensayos de polimerización con agitación de núcleo magnético se realizaron en un reactor de vidrio de 1 L de capacidad usando tolueno como disolvente (250 mL). El catalizador (300 mg) fue tratado con la cantidad apropiada de una disolución de MAO en tolueno (10% de MAO) para obtener una relación Al/Zr de 100, agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente. El disolvente y los compuestos volátiles fueron eliminados usando vacío.

Se introdujeron en el reactor, en el siguiente orden, tolueno (230 mL), TIBA (2 mL) como scavenger y el catalizador activado en tolueno destilado fresco (20 mL). Fue termostatzado a 343 K usando un baño de aceite de silicona. El nitrógeno fue eliminado y se introdujo un flujo continuo de etileno (1,5 bar), agitando durante 30 minutos. La reacción se paró mediante la eliminación de la atmósfera de etileno y posterior adición de metanol acidificado (metanol-HCl 90:10). El polímero obtenido fue aislado por filtración en placa de vidrio fritado, lavado con metanol y secado bajo vacío a temperatura ambiente durante 24 horas.

Para los ensayos de polimerización usando un agitador de paletas se procedió de igual manera pero usando un volumen final de 100 mL.

Los ensayos de polimerización en condiciones homogéneas se realizaron en un reactor con agitación de paletas. Se procedió a preparar una disolución del metaloceno, de la que se tomó una alícuota que contenía $6 \cdot 10^{-6}$ moles de complejo, y se adicionó MAO para activarlo. La activación tuvo lugar durante diez minutos, a temperatura ambiente y agitando. Luego se adicionó el resto del tolueno y 2 mL de TIBA, obteniéndose un volumen final de 100 mL. La polimerización se llevó a cabo en las mismas condiciones que con los catalizadores heterogéneos. En general, se llevaron a cabo dos ensayos para cada muestra de catalizador.

5. PREPARACIÓN DE $[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrMe}_2$

A una disolución de **RY1** (0,30 g, 0.71 mmol) en THF (50 ml) se añade, gota a gota y a 195 K, MeMgBr (3M en THF) (0,38 ml, 1,15 mmol) dejándose en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y se separa el producto del residuo formado mediante la adición de hexano (25 ml) y su posterior filtrado. El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida dando lugar a un sólido aceitoso de tonalidad amarilla que se caracteriza como el complejo $[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrMe}_2$ (**RY1Me₂**) (0,12 g, 41%).

DICUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se ha descrito en los Antecedentes Bibliográficos, se han propuesto diversas rutas para la inmovilización de los complejos metalloceno.¹⁰⁸

En nuestro caso, hemos llevado a cabo un estudio de la fijación de los complejos $[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrCl}_2$ (**RY1**) y Cp_2ZrCl_2 (**1**) sobre la superficie de una sílice parcialmente deshidroxilada a 773 K, así como del efecto que produce una modificación de la superficie del soporte por diversos organosilanos, por MAO y el uso de otros cocatalizadores.

1. Fijación de los complejos $[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrCl}_2$ y Cp_2ZrCl_2 sobre SiO_2

En primer lugar, se ha estudiado el procedimiento de inmovilización directa del metalloceno sobre sílice parcialmente deshidroxilada.

1.1. Estudio mediante espectroscopía FT-IR “*in situ*”

Se ha seguido la reacción de fijación de los metallocenos mencionados sobre la sílice, su activación con MAO y su uso en polimerización catalítica de etileno, a través de la espectroscopía infrarroja.

El espectro FT-IR correspondiente a la reacción entre una disolución del complejo **RY1** en tolueno y la superficie de una sílice parcialmente deshidroxilada, tras haber sido eliminado el disolvente (véase el Procedimiento Experimental) se muestra en la **Figura 1 (I)**. El espectro de la sílice tras haber sido tratada térmicamente a 773 K y en vacío [$\text{SiO}_2(773)$] presenta una banda aguda a 3747 cm^{-1} , que es atribuida a los grupos OH aislados,¹⁹⁷ con un pequeño hombro a 3670 cm^{-1} , que puede ser atribuido a los grupos silanol que tienen una perturbación debida a un contacto interpartícula,¹⁰⁸ o a los grupos OH que se encuentran dentro de los poros²⁵³ (**Figura 1(Ia)**). El número de grupos silanol, que es independiente del origen y las características estructurales de la sílice amorfa, se encuentra en torno a $1,8\text{ OH/nm}^2$ para la sílice deshidroxilada a 773 K.¹⁹⁸ Las bandas a 1866 cm^{-1} y a 1640 cm^{-1} son bandas de combinación y sobretonos de vibraciones de la red de enlaces Si-O. Tras el contacto con la disolución del metaloceno, la eliminación de todo el disolvente y del metaloceno fisisorbido (**Figura 1(Ib)**), aparecen bandas nuevas en las regiones de 2900 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , que corresponden a los modos de vibración de tensión y de deformación de los ligandos Cp y a la cadena sustituyente presente en el anillo. Los grupos OH, que inicialmente estaban aislados, se encuentran ahora parcialmente perturbados, generando una banda ancha a frecuencias más bajas, debido a una interacción con los sistemas π aromáticos de los anillos Cp, a través de enlaces de hidrógeno.²⁵⁴ La intensidad total de la banda debida a los grupos hidroxilo apenas cambia levemente después de la adición de un exceso de la disolución del metaloceno, una situación que también ha sido observada por dos Santos¹³⁶ en la reacción entre sílice parcialmente deshidroxilada y $(\text{Cp}^{\text{nBu}})_2\text{ZrCl}_2$.

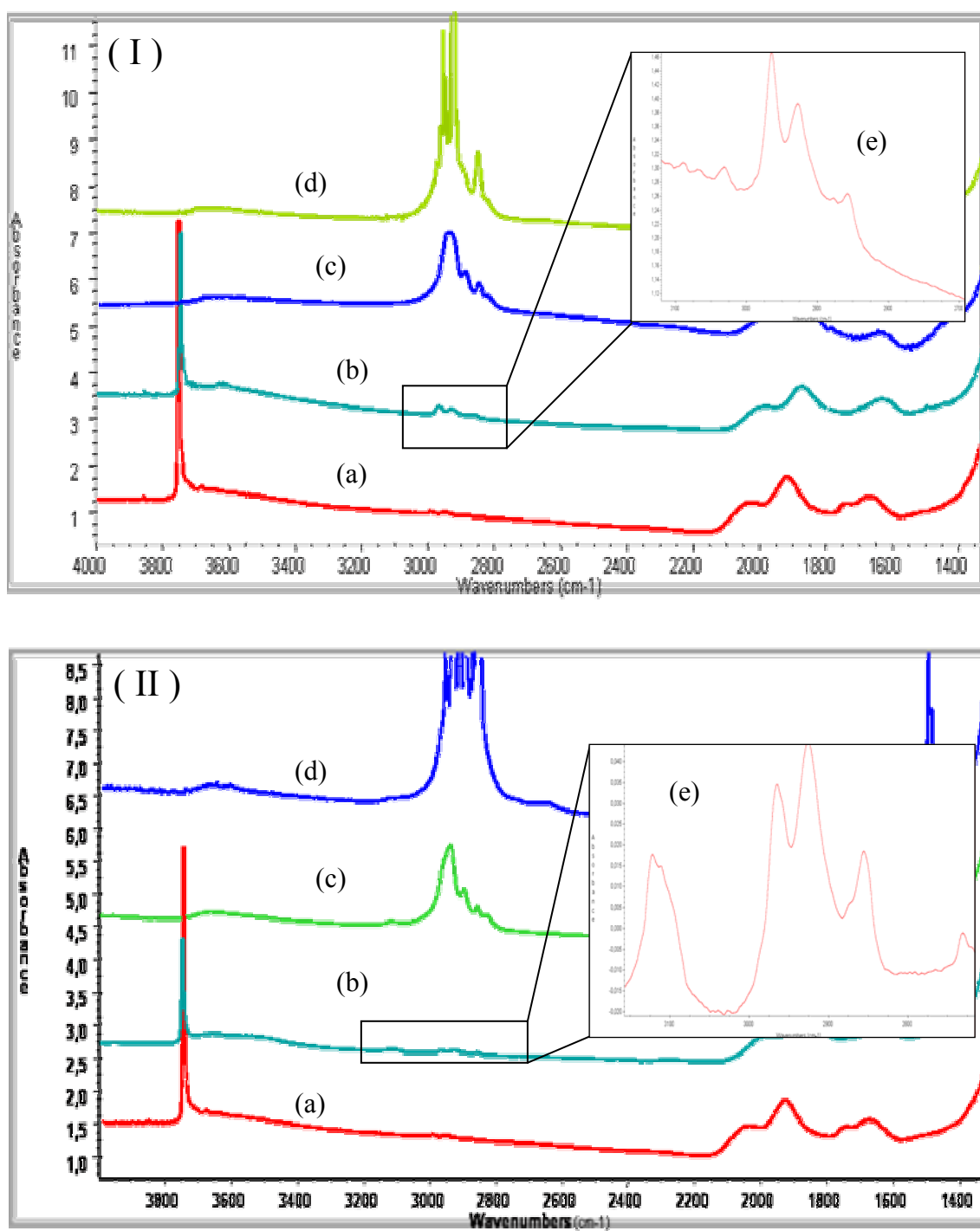


Figura 1. (I) Estudio realizado para RY1, (II) Estudio realizado para Cp_2ZrCl_2 . (a) $\text{SiO}_2(773)$, (b) Tras anclar RY1 ó Cp_2ZrCl_2 (1). (c) Después de la adición de MAO. (d) Tras el contacto con etileno. (e) Detalle de las señales del metaloceno anclado

Al comparar las señales del complejo **RY1** precursor con las del metaloceno soportado se puede observar, en general, un desplazamiento, a frecuencias menores, de estas señales, debido a que se produce un cambio en el entorno del metaloceno (**Figura 2**).

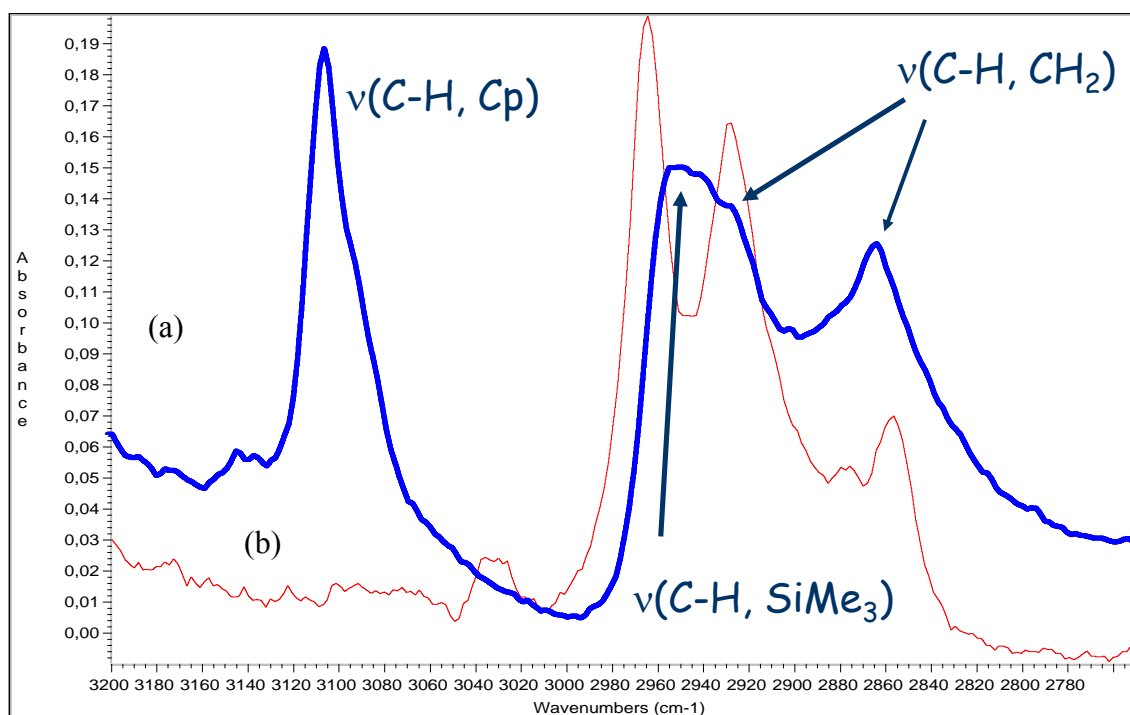


Figura 2. (a) RY1, (b) RY1.SiO₂(773)

Para obtener más información sobre las posibles formas de reacción del complejo metaloceno **RY1** con la superficie de la sílice deshidroxilada, se ha elegido el organosilano $\text{Me}_3\text{SiO}^n\text{Pr}$ como un posible modelo más sencillo. En la **Figura 3** se recogen los espectros infrarrojos que indican como se puede fijar a la superficie de la sílice, haciéndolo probablemente con los grupos siloxano tensos,^{216,217} tal y como se comentó en los Antecedentes Bibliográficos, ya que no se observa una disminución de la señal de los grupos silanol aislados, aunque si se observa que aparece una banda ancha, al igual que cuando se fija el metaloceno, debido a la perturbación de estos grupos silanol por el organosilano anclado.

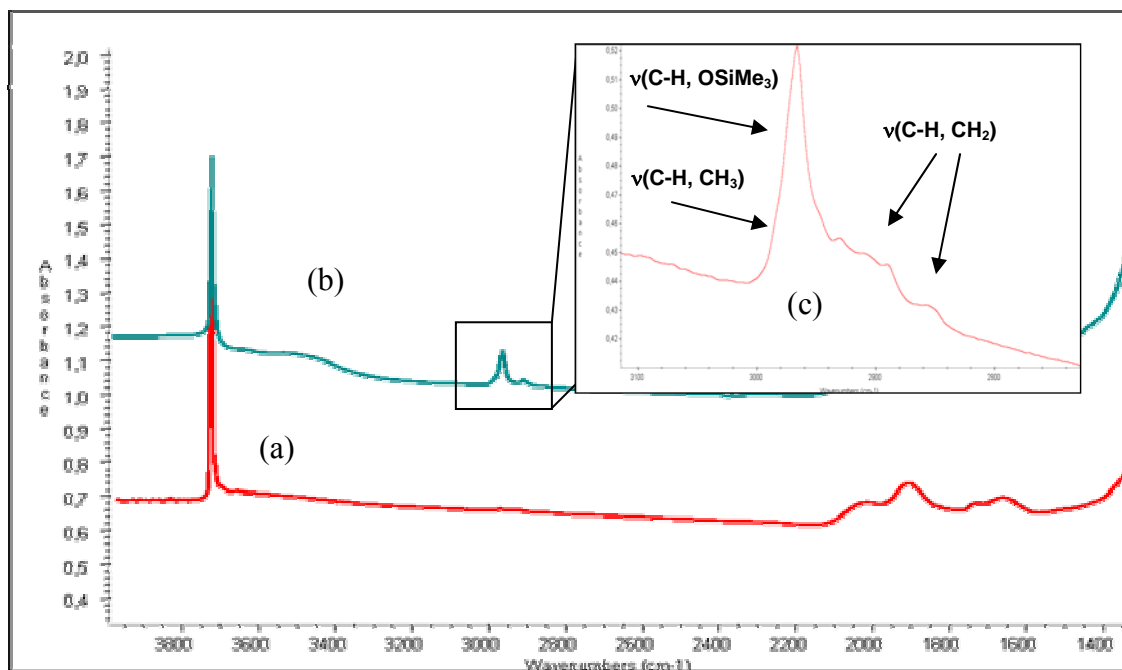


Figura 3. Reacción de fijación de $\text{Me}_3\text{SiO}^n\text{Pr}$. (a) $\text{SiO}_2(773)$, (b) $\text{Me}_3\text{SiO}^n\text{Pr}.\text{SiO}_2(773)$, (c) detalle de (b)

Al realizar el estudio del efecto de la longitud de la cadena usando Me_3SiOEt (**Figura 4**), se puede ver que cuanto mayor es la cadena, menos cantidad de organosilano se fija, como se puede observar al dar una señal menos intensa en el espectro FT-IR. Si la reacción transcurriera, fundamentalmente, por reacción con los grupos silanol ácidos, con eliminación del alcohol correspondiente, se obtendrían espectros similares para ambos compuestos, ya que los dos producirían grupos OSiMe_3 superficiales. Parece pues, por las diferencias observadas en los espectros, que la reacción ocurre, fundamentalmente, a través de los grupos siloxano, para generar grupos OSiMe_3 y OR ($\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Pr}$) superficiales.

Al comparar las señales del organosilano $\text{Me}_3\text{SiO}^n\text{Pr}$ soportado con las del complejo **RY1** soportado se observa una similitud entre las señales de ambos (**Figura 5**). Se puede apreciar la misma señal debida al grupo trimetilsililo (2928 cm^{-1}) y las señales de la cadena salvo la señal del grupo $-\text{CH}_3$ (1985 cm^{-1}) presente en el grupo propilo del organosilano, que no se aprecia en el metaloceno al no poseer este grupo.

Esta semejanza en los espectros indica que el complejo **RY1** se podría fijar a la superficie de la sílice de forma similar a través del grupo funcional $(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_3$. En ningún caso esto descarta la posible reacción entre los ligandos cloruro y los grupos silanol más ácidos.

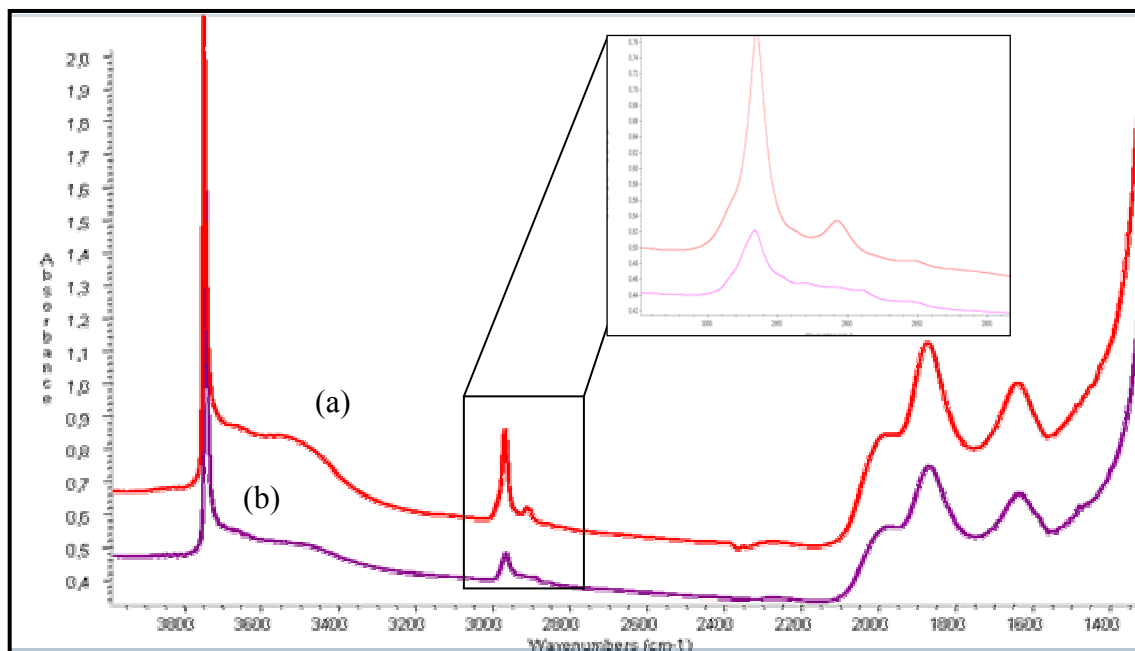


Figura 4. (a) $\text{Me}_3\text{SiOEt.SiO}_2(773)$, (b) $\text{Me}_3\text{SiO}^n\text{Pr.SiO}_2(773)$

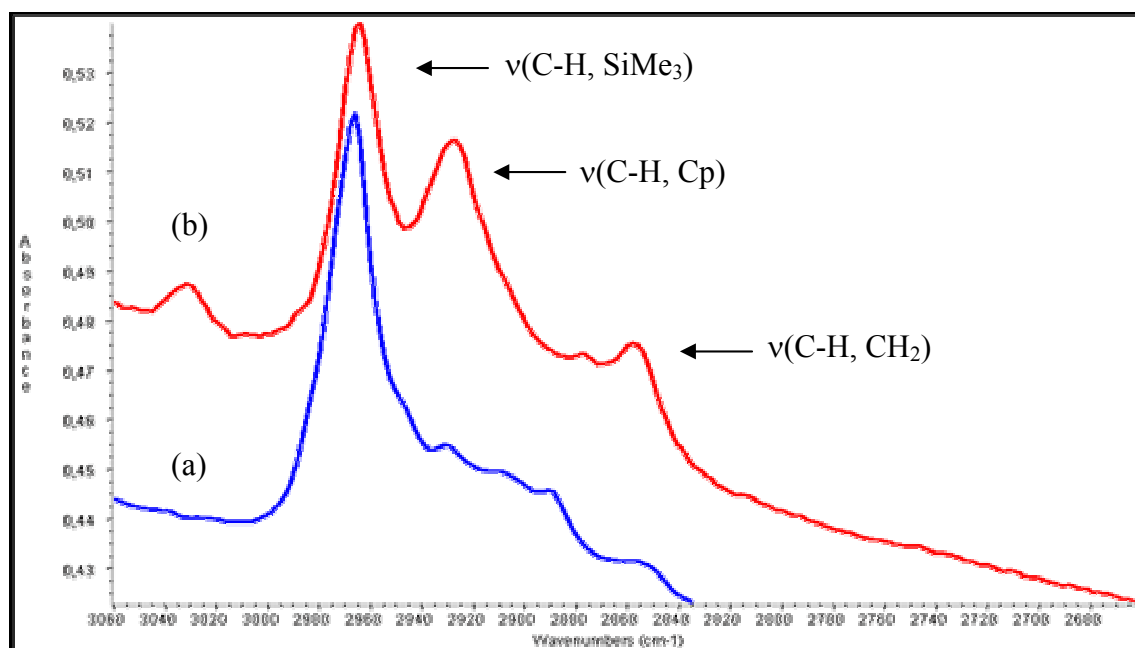
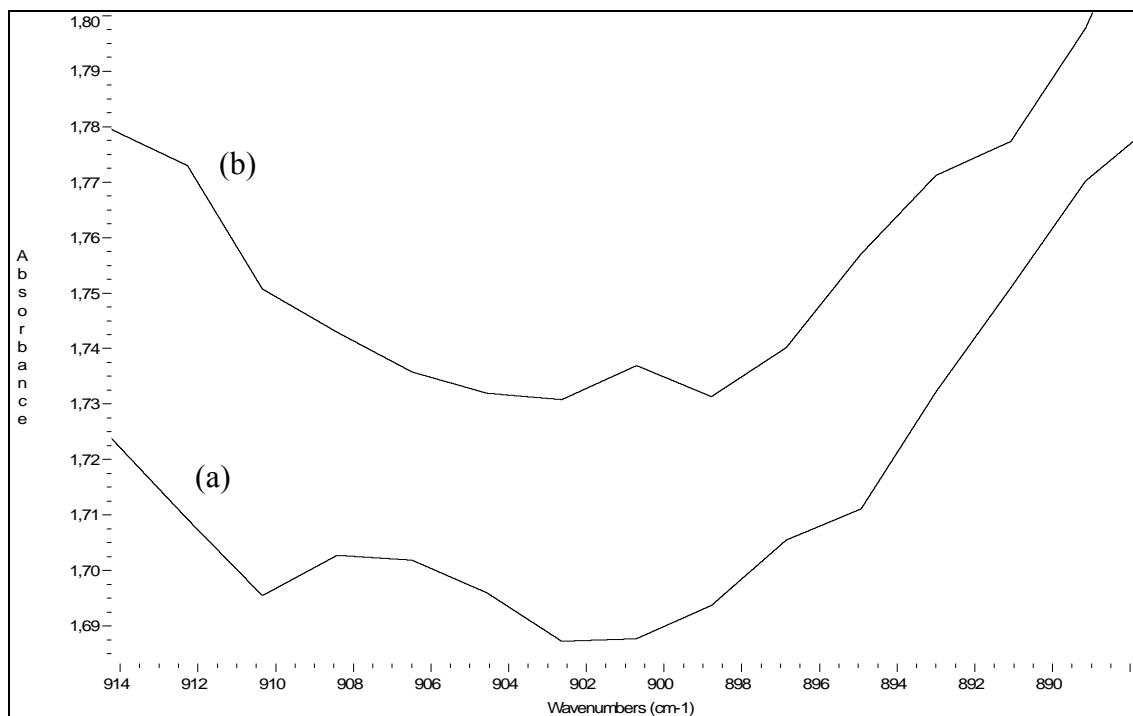


Figura 5. (a) $\text{Me}_3\text{SiO}^n\text{Pr.SiO}_2(773)$, (b) $\text{RY1.SiO}_2(773)$

Como se ha comentado en los Antecedentes Bibliográficos, la concentración de los grupos hidroxilo en la superficie de la sílice decrece con la activación térmica,¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ con el resultado de un incremento en el número de enlaces siloxano tensos reactivos.



**Figura 6. (a) Espectro FT-IR de la SiO₂(773) en la región de los puentes siloxano.
(b) Después de la reacción con RY1**

La región de los grupos SiOSi, tanto antes como después de la adición del metaloceno, se muestra en la **Figura 6**. Después del contacto con el metaloceno, las bandas previamente observadas a 908 cm⁻¹ y a 897 cm⁻¹, que fueron asignadas a los grupos siloxano, ahora no se observan, pudiendo explicarse este cambio por una reacción entre el complejo y estos grupos.

Para el metaloceno Cp₂ZrCl₂ se han observado señales similares a las del complejo **RY1** al fijarse sobre la superficie de la sílice (**Figura 1(IIa,b)**). Para este metaloceno se observan las señales de los anillos en la región entre 2800 y 3000 cm⁻¹.

Se puede observar que, al igual que con el espectro del **RY1**, no se produce una disminución significativa de la señal correspondiente a los grupos silanol aislados, apareciendo una banda ancha a frecuencias más bajas debido a una interacción de estos grupos con los anillos aromáticos. Esto hace pensar que el metaloceno se fija a la sílice a través de los enlaces Zr-Cl pudiendo reaccionar tanto con los grupos silanol más ácidos como con los grupos siloxano tensos.

1.2. Isoterma de adsorción

Se ha realizado un estudio para ver la cantidad de metaloceno que se puede fijar en la sílice partiendo de disoluciones de metaloceno en tolueno, variando el contenido en circonoceno de la disolución inicial y viendo la influencia del modo de agitación y de la temperatura a la que se fija el metaloceno.

La isoterma de adsorción resultante, a 333 K y con agitación mediante un núcleo magnético durante 16 horas, se muestra en la **Figura 7**.

Las curvas muestran que la cantidad de circonio que se fija sobre la sílice se acercan a un máximo de saturación, que es típico de la quimisorción en monocapa, cercano al 1,5% para el complejo **RY1** y del 1% para el complejo Cp_2ZrCl_2 . Estos límites son muy bajos, incluso cuando se usa un gran exceso del metaloceno durante largos tiempos de reacción. Teniendo en cuenta que la ya mencionada concentración de grupos OH está entorno a $1,8 \text{ OH/nm}^2$ para una sílice deshidroxilada a 773 K, cabría esperar un máximo teórico de carga del metaloceno de un 5,5% de Zr, asumiendo que una molécula de metaloceno reacciona con un grupo silanol. La débil basicidad de los ligandos cloruro y la débil acidez de los grupos Si-OH pueden explicar la dificultad de obtener cargas más altas.

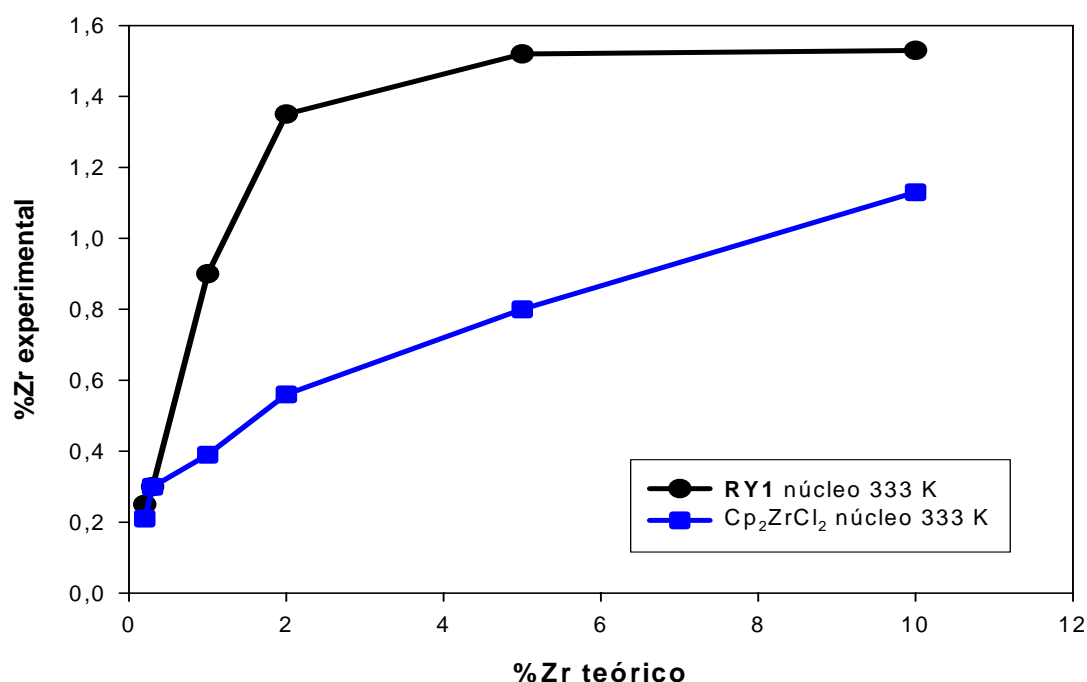


Figura 7. Isotermas de adsorción de Zr incorporado en SiO₂(773)

También se puede observar que la cantidad de Zr soportado sobre la sílice para el complejo **RY1** es superior que la que se obtiene para el complejo Cp₂ZrCl₂ en igualdad de condiciones. Esto se puede explicar por la presencia del grupo O-SiMe₃ en la cadena del sustituyente del anillo Cp ya que, como se ha visto en los Antecedentes Bibliográficos y como hemos comprobado por espectroscopía FT-IR (**Figuras 3 y 4**), ese grupo podría reaccionar con los grupos siloxano tensos para fijarse el metaloceno sobre la sílice, influyendo así en la capacidad de fijación del metaloceno.

Además, los análisis elementales de cloro y circonio del metaloceno Cp₂ZrCl₂ anclado en la sílice a 333 K muestran una relación Cl/Zr de 0,90:1. En una reacción de anclaje que involucre únicamente grupos silanol, cabría esperar una relación Cl/Zr de 1:1 y de hecho es lo que esencialmente se ha obtenido. Para el metaloceno **RY1** anclado en las mismas condiciones se obtuvo una relación Cl/Zr de 1,2:1. Para este caso tenemos una relación mayor a la esperada si se fija únicamente a través de los enlaces Zr-Cl por reacción con los grupos silanol. Basándonos en estos resultados, se llega a la

conclusión de que parte de este circonoceno debe fijarse de igual modo que el anterior, pero también hay una parte del circonoceno que se fija a través de los puentes siloxano, ya sea a través de sus enlaces Zr-Cl o a través del grupo funcional presente en la cadena sustituyente del anillo. Esta última situación parece la más aceptable, por comparación con la reactividad de los éteres de silicio descrita.

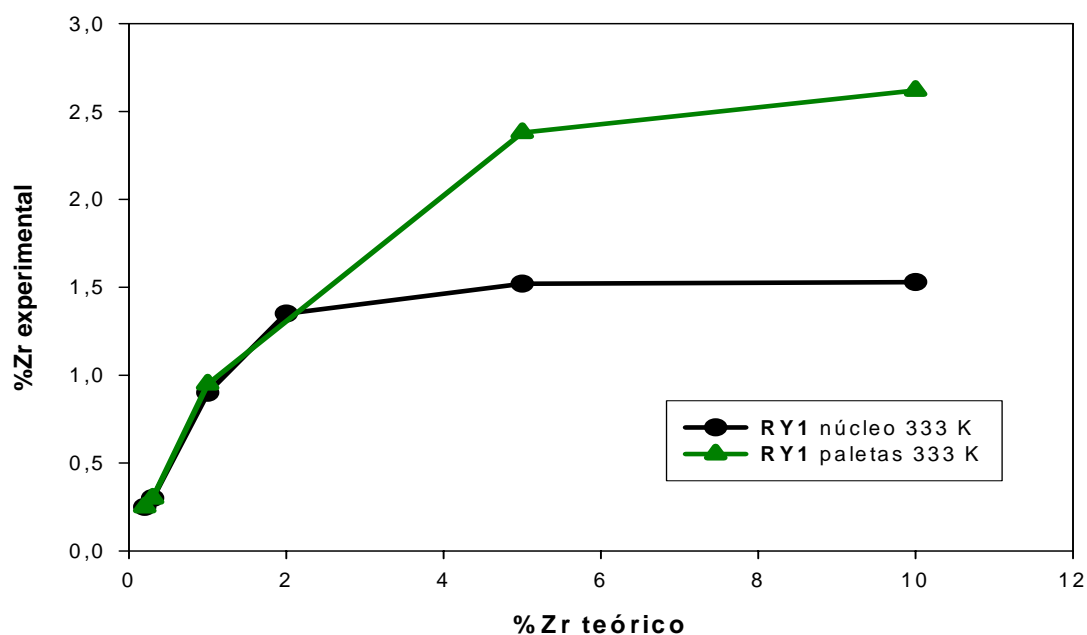


Figura 8. Isotermas de adsorción de Zr incorporado en la SiO₂(773) del complejo RY1. Efecto de la agitación

El estudio de la fijación del metaloceno **RY1** se ha realizado también en otras condiciones. De este modo se ha probado a cambiar el modo y tiempo de agitación, utilizando un agitador de paletas, menos agresivo para las partículas de sílice, durante 6 horas de reacción. En la **Figura 8**, se puede observar que al utilizar esta nueva agitación se fija una mayor cantidad de metaloceno que con núcleo magnético. Este cambio en la agitación supondrá una mejora para fijar una mayor cantidad de metaloceno frente a la

agitación con núcleo magnético, sobre todo a altas concentraciones, ya que a bajas concentraciones se puede observar que se fija aproximadamente la misma cantidad en ambos casos.

También se ha estudiado el efecto de la temperatura en la reacción de fijación del metaloceno **RY1**. Se ha observado una disminución de la cantidad de Zr fijado en el soporte al realizar una isoterma de adsorción a 298 K frente a los valores obtenidos a 333 K en las condiciones de agitación de paletas (**Figura 9**). Como en los casos anteriores, se observa una adsorción de la mayor parte del metaloceno, para bajas concentraciones. El equilibrio entre las especies disueltas y las inmovilizadas es desplazado por el efecto del aumento de la temperatura, que favorecería una mayor interacción entre las voluminosas moléculas de metaloceno y la superficie de la sílice.

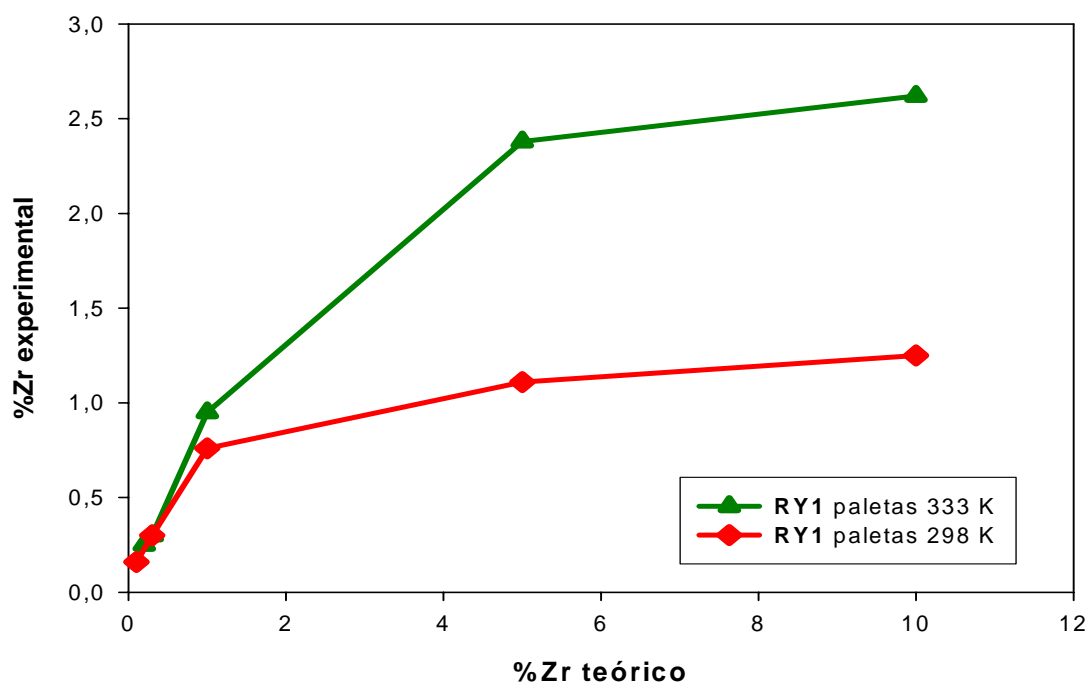
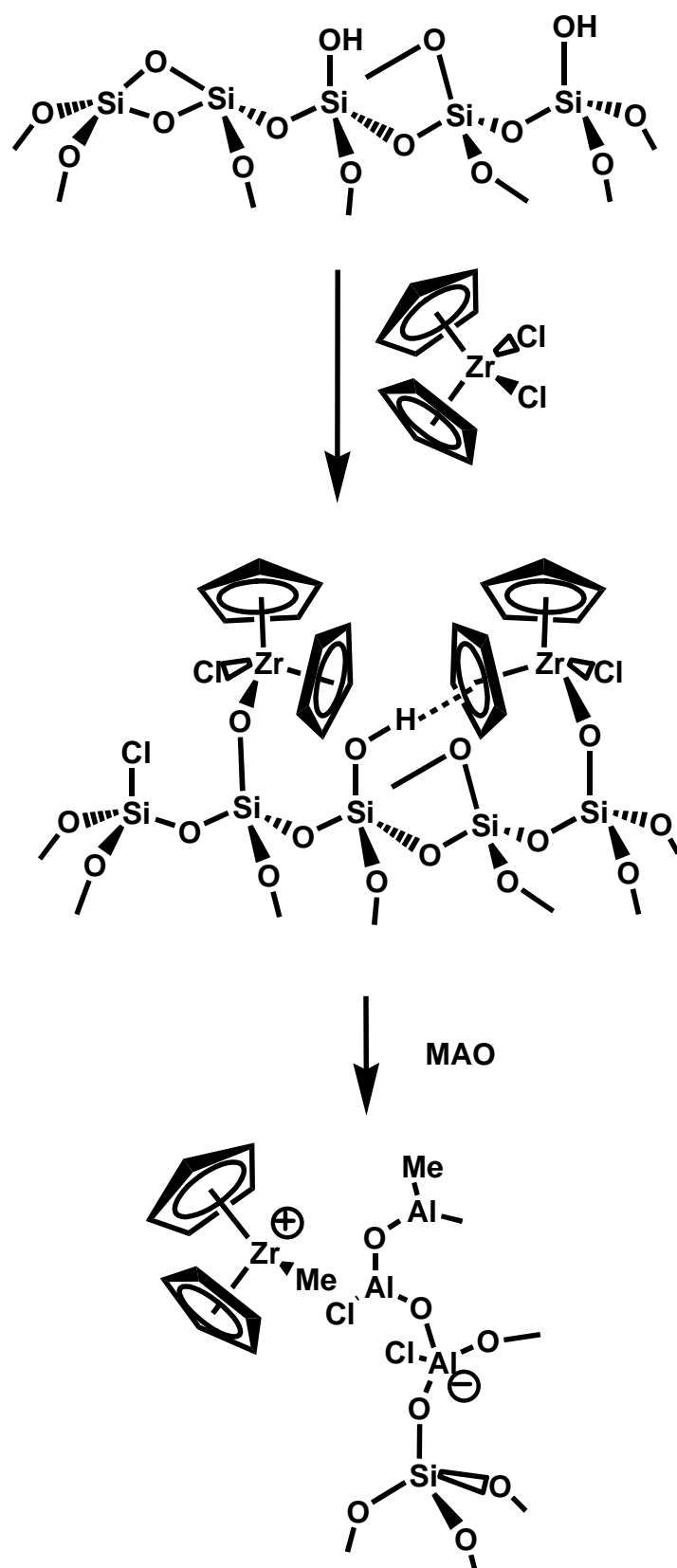


Figura 9. Isotermas de adsorción de Zr incorporado en la SiO₂(773) del complejo RY1. Efecto de la temperatura de fijación

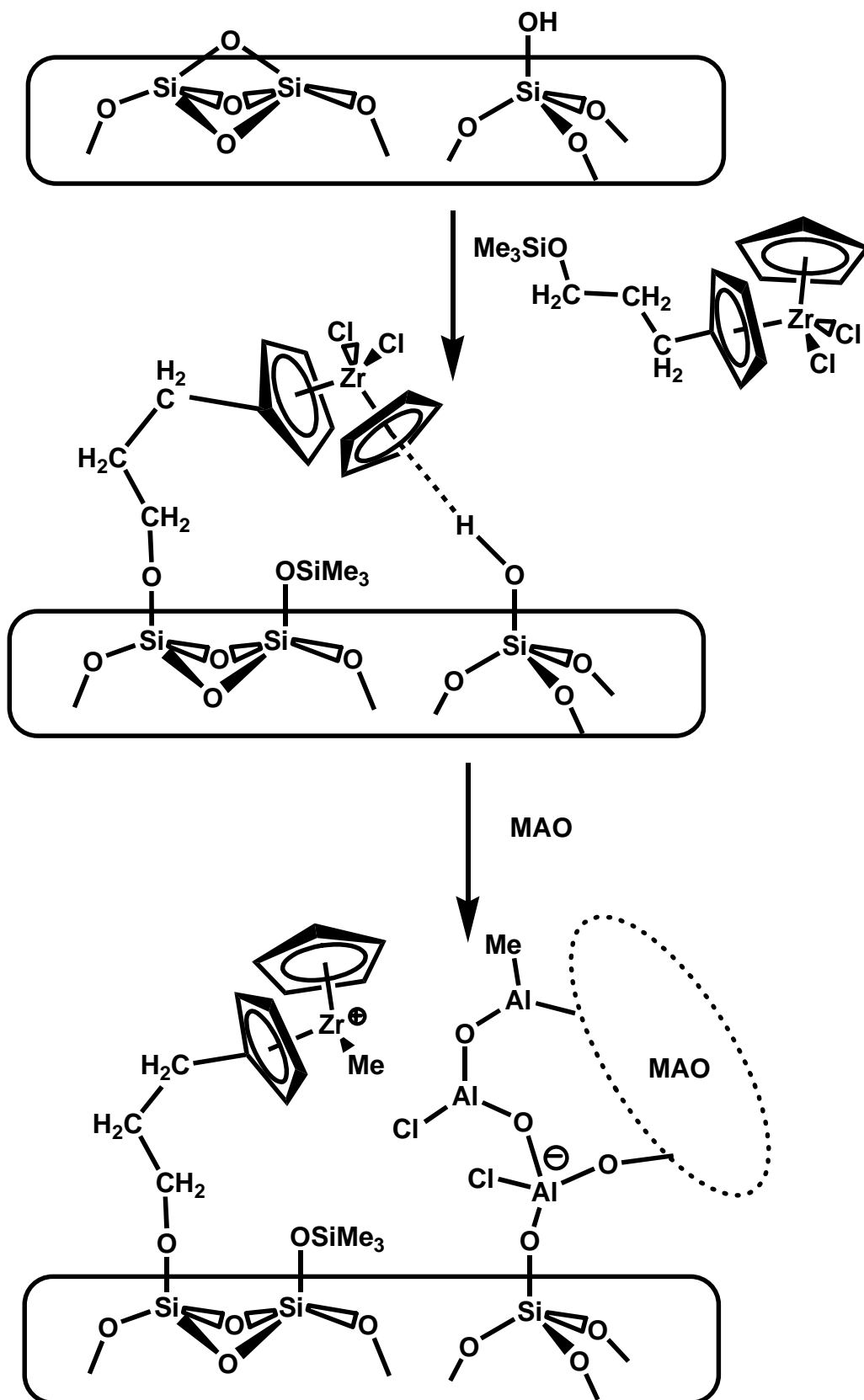
1.3. Comparación con modelos moleculares

En un esfuerzo para obtener más información referente al verdadero comportamiento del complejo Cp_2ZrCl_2 con la superficie de la sílice, se han estudiado las reacciones de este complejo con dos sistemas: Ph_3SiOH , propuesto por Duchateau y colaboradores²⁵⁵ como un modelo molecular para imitar la fijación del complejo metaloceno en una sílice parcialmente deshidroxilada, y ISiMe_3 , propuesto por Lee y colaboradores²⁵⁶ como un compuesto modelo con una reactividad similar a los reactivos puentes siloxano. Cuando Cp_2ZrCl_2 ($^1\text{H-NMR}$, $\delta = 5,88$ ppm) fue tratado con una disolución de Ph_3SiOH en tolueno deuterado, en un tubo de RMN de 5 mm, no se observó ninguna reacción a temperatura ambiente. Después de una hora a 333 K el complejo Cp_2ZrCl_2 aparecía inalterado. En contraste, la reacción entre el Cp_2ZrCl_2 y una disolución de ISiMe_3 en tolueno deuterado ocurre instantáneamente a temperatura ambiente y se observa en su espectro $^1\text{H-RMN}$ una nueva señal, probablemente debida a la aparición de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{I})$ ($\delta = 5,92$ ppm) además de otra señal asignada a ClSiMe_3 ($\delta = 0,19$ ppm). Después de una hora a 333 K se encuentra que el 60% del Cp_2ZrCl_2 se ha transformado. Estos resultados, junto con los precedentes en la literatura, parecen indicar que la reacción entre Cp_2ZrCl_2 y la superficie de la sílice, a temperaturas suaves, ocurre no sólo con los grupos silanol ácidos (**Esquema 1**) sino también con los reactivos puentes siloxano, dando lugar a especies μ -oxo.

En conclusión, de los diferentes estudios realizados se observa que los complejos **RY1** y Cp_2ZrCl_2 pueden fijarse tanto por los grupos silanol, como por los grupos siloxano reactivos. La presencia del sustituyente $-(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_3$ en el primero favorece, al menos, la segunda de las reacciones de fijación comentada (**Esquema 2**)



Esquema 1. Fijación y activación de Cp_2ZrCl_2 sobre sílice



Esquema 2. Fijación y activación de RY1 sobre sílice

1.4. Ensayos de polimerización. Estudio del efecto en la actividad de distintos parámetros

Se ha estudiado, mediante espectroscopía FT-IR, el comportamiento del sistema catalítico después de la adición de MAO como cocatalizador y posterior contacto con etileno. Los espectros de IR de las muestras **RY1.SiO₂(773)** y **1.SiO₂(773)** tratadas con MAO (aprox. Al/Zr = 150) se muestran en las **Figuras 1(Ic) y 1(IIc)**. Después de este tratamiento, la banda de infrarrojo atribuida a los grupos silanol aislados (3747 cm^{-1}) desaparece completamente, a temperatura ambiente, indicando que se produce una reacción entre algunos grupos metilos básicos del MAO y los grupos silanol ácidos. Al mismo tiempo, aparecen nuevas bandas en la región $\nu(\text{CH})$: una banda fuerte a 2940 cm^{-1} y tres señales a 2898 , 2856 y 2838 cm^{-1} . Estas bandas son asignadas a vibraciones de tensión de los enlaces C-H de los grupos metilo del MAO. De esta manera, el MAO fijado podría activar a las moléculas de circonoceno de las regiones vecinas, por ruptura de los enlaces metal-siloxi en el caso de **1.SiO₂(773)**, y de una forma similar a la activación de los metalocenos en una situación homogénea para **RY1.SiO₂(773)**. Esta situación debe conducir a la formación de especies superficiales alquilo catiónicas potencialmente activas (**Esquema 1 y 2**). Esta activación por MAO, para la polimerización catalítica de etileno, fue confirmada por la consecuente aparición en el espectro de IR de vibraciones debidas al polietileno en las regiones de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (**Figuras 1(Id) y 1(IIId)**). Se observan bandas intensas a 2970 , 2850 y 1380 cm^{-1} , que corresponden, respectivamente, a las vibraciones $\nu(\text{CH})$ y $\delta(\text{CH})$ del polietileno.

Estos ensayos de polimerización se han realizado también a escala de Schlenk. Entre las múltiples variables que pueden afectar a la actividad del catalizador, se han estudiado: el efecto de la carga de circonio sobre el soporte, la temperatura de deshidratación de la sílice, el tipo de agitación, la temperatura de polimerización, la temperatura de fijación del metaloceno y la relación Al/Zr en la activación.

1.4.1. Efecto de la concentración de metaloceno sobre la sílice

En primer lugar, se ha estudiado el efecto de la concentración de **RY1** sobre la sílice. Se prepararon dos muestras sobre sílice, deshidroxilada a 773 K durante 16 horas y vacío, para obtener una carga teórica del 1% y del 0,3%, respectivamente, agitando durante 16 horas con núcleo magnético, a 333 K y en atmósfera inerte. Las muestras fueron filtradas y lavadas con 250 mL de tolueno. Los materiales así obtenidos presentaron un 0,9% y un 0,3% de Zr experimental respectivamente. Estas muestras fueron activadas con MAO, en una relación Al/Zr de 100, agitando con núcleo magnético, durante media hora y a temperatura ambiente. Se llevó a cabo la polimerización, tras adicionar tolueno fresco y 2 mL TIBA, utilizando un volumen final de 250 mL, una agitación con núcleo magnético, 343 K, 1,5 bar de presión de etileno y en un tiempo de reacción de media hora. Las actividades obtenidas se muestran en la **Tabla 1**.

Metaloceno	%Zr experimental	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)	Actividad (g PE/g cat·h)
RY1^a	0,9	319,2	31,5
	0,3	486,4	16,0
Cp₂ZrCl₂^b	1,13	191,1	23,7
	0,6	154,0	10,1
	0,3	111,5	3,7

Tabla 1. Efecto en la actividad catalítica de la concentración de metaloceno sobre la sílice. (a) Agitación con núcleo magnético. (b) Agitación de paletas

Se puede observar que aunque la actividad expresada como (g PE/g catalizador·h) del catalizador que posee un 0,9% Zr es mayor que la del que posee un 0,3% Zr, al verla expresada en función de los moles de Zr se observa que la tendencia es la contraria. Esto se puede explicar porque, al presentar un mayor contenido de circonio, es posible

su desactivación por interacciones bimetálicas entre los centros próximos. Otra posibilidad es que se obtengan más especies inactivas cuando se fija más metaloceno, ya que pueden reaccionar con los grupos silanol de forma similar a la observada por Collins y colaboradores¹²³ y Dos Santos y colaboradores¹³⁶ que ha sido comentada en los Antecedentes Bibliográficos.

Por otro lado, al realizar un estudio similar con el metaloceno Cp_2ZrCl_2 , pero utilizando una agitación de paletas, se puede observar que, al aumentar la cantidad de metaloceno soportado sobre la sílice se obtiene una mayor actividad catalítica (**Tabla 1**). Se puede observar que tanto la actividad en (g PE/g catalizador·h) como la actividad expresada en función de los moles de Zr aumenta al aumentar la cantidad de metaloceno soportado, aunque no en la misma proporción. Así, el aumento de la actividad expresado en función de los moles de Zr aumenta en menor medida que el expresado en función de los gramos de catalizador soportado. Esto indica que, en este caso, la desactivación de los centros activos con el aumento de la concentración se da en menor medida que en el caso del complejo **RY1**. El hecho de que el complejo **RY1** se puede fijar a través de su cadena le puede dar más libertad de movimiento provocando que se de una mayor desactivación por interacciones bimetálicas entre centros próximos, a concentraciones altas.

1.4.2. Efecto del tipo de agitación

Tras ver que el catalizador soportado **RY1** con un 0,3% Zr presenta una mayor proporción de especies activas, se comparó el efecto que presenta la agitación en la preparación del catalizador y en la reacción de polimerización. De esta forma se preparó una muestra igual que la anterior, con un 0,3% de Zr teórico, pero utilizando un agitador de paletas. En este caso también se obtiene un 0,3% Zr experimental al partir del 0,3% teórico, como se observó en las isotermas de adsorción (**Figura 8**). Posteriormente se llevó a cabo la polimerización en el reactor de paletas. Las condiciones eran las mismas que en el reactor con núcleo magnético. La actividad obtenida se muestra en la **Tabla 2**.

Se puede observar que la actividad del catalizador preparado con paletas posee una actividad inferior, aproximadamente del 50% de la actividad del metaloceno preparado con núcleo magnético. Pero, por otro lado, este método presenta el

inconveniente de triturar las partículas de la sílice, por lo que no se conseguirá un buen control de la morfología y del tamaño del polímero. Por esta razón, se prefirió usar la técnica de agitación con paletas para la obtención del metaloceno **RY1** soportado y para el resto de ensayos de polimerización.

Metaloceno	Agitación	%Zr teórico	%Zr experimental	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)	Actividad (g PE/g cat·h)
RY1	Núcleo	0,3	0,3	486,5	16,0
	Paletas	0,3	0,3	247,3	8,1
Cp₂ZrCl₂	Núcleo	1	0,35	trazas	trazas
	Paletas	1	0,6	154,0	10,1

Tabla 2. Efecto en la actividad catalítica del tipo de agitación. La temperatura de polimerización es de 343 K

Al realizar la misma experiencia con el metaloceno Cp₂ZrCl₂ se partió de un 1% Zr teórico, ya que como se vio en la curva isoterma de adsorción (**Figura 7**), a partir de esta cantidad teórica se obtiene un valor cercano al 0,3% Zr en la preparación con núcleo magnético, para así poder comparar los resultados con los obtenidos con el complejo **RY1**. De esta forma se procedió de igual forma que en el caso anterior, obteniéndose los resultados mostrados en la **Tabla 2**.

Al igual que se observó en la isoterma de adsorción del complejo **RY1** (**Figura 8**) se puede observar que al utilizar paletas para fijar el metaloceno se obtiene una mayor concentración de metaloceno sobre la sílice, aunque se sigue fijando menos circonio que con **RY1**. Al realizar los ensayos de polimerización se puede ver que a una relación Al/Zr de 100 se obtienen actividades inferiores para Cp₂ZrCl₂ frente al **RY1**. Esto muestra la ventaja introducida por **RY1**, que al fijarse a la sílice por su grupo O-SiMe₃, presente en la cadena sustituyente de su anillo Cp, actuará a modo de espaciador vertical

eliminando parte del impedimento estérico que proporciona la sílice para la polimerización catalítica de etileno.

1.4.3. Efecto de la temperatura de polimerización

Posteriormente se ha estudiado el efecto de la temperatura de la reacción de polimerización en la actividad de los catalizadores. Se ha comparado la actividad del catalizador **RY1** (0,3% Zr) y del complejo **1** (0,6% Zr), preparados con paletas, cuya reacción de polimerización se realizó a 343 K, con la actividad de sus equivalentes realizada a temperatura ambiente. Las actividades obtenidas se muestran en la **Tabla 3**.

Se puede observar que la temperatura a la que se realiza la polimerización no afecta a la actividad de los catalizadores.

Metaloceno	T^a polimerización	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)	Actividad (g PE/g cat·h)
RY1	293 K	247,3	8,1
	343 K	247,3	8,1
Cp₂ZrCl₂	293 K	144,9	9,5
	343 K	154,0	10,1

Tabla 3. Efecto en la actividad catalítica de la temperatura de polimerización.

RY1.SiO₂(773) = 0,3% Zr; 1.SiO₂(773) = 0,6% Zr

1.4.4. Efecto de la temperatura de deshidroxilación de la sílice

Otra variable que afecta a la actividad del catalizador es la temperatura de deshidroxilación de la sílice. Se han preparado cuatro muestras distintas partiendo de sílices deshidroxiladas calentando a distintas temperaturas (298 K, 473 K, 773 K y 873 K) durante 16 horas y utilizando vacío para eliminar los compuestos volátiles que se

forman. Para la obtención de **SiO₂(873)** sólo se calentó durante 6 horas. Sobre estas sílices se fija **RY1**, utilizando el agitador de paletas, para obtener un 0,3% Zr teórico. Los datos experimentales nos muestran que en todas las muestras se fija el 0,3 % Zr experimental. Al utilizar bajas concentraciones de metaloceno se consigue fijar todo. Las muestras fueron activadas con MAO, en una relación Al/Zr de 100, y se llevó a cabo la polimerización catalítica de etileno a 343 K y 1,5 bar de presión durante media hora, en un volumen final de 100 mL, utilizando 2 mL de TIBA como “scavenger”. Las actividades obtenidas se muestran en la **Tabla 4**.

Se puede observar que a bajas temperaturas de deshidroxilación no se obtiene un catalizador activo. Esto es debido a la gran presencia de grupos silanol vecinales en la superficie de la sílice que podría dar lugar a la formación de especies inactivas.¹³⁹ La muestra **RY1.SiO₂(873)** presenta mayor actividad que la muestra **RY1.SiO₂(773)**, lo que puede deberse a una mayor concentración de grupos siloxano tensos en la superficie. Esto podría dar lugar a más especies unidas a través de la cadena, especies que parecen más reactivas que las que presentan interacciones μ -oxo.

Metaloceno	T ^a deshidroxilación	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)	Actividad (g PE/g cat·h)
RY1	298 K	---	---
	473 K	Trazas	Trazas
	773 K	247,3	8,1
	873 K	279,7	9,2

Tabla 4. Efecto en la actividad catalítica de la temperatura de deshidroxilación de la sílice. La preparación del catalizador y la polimerización se llevó a cabo con agitación de paletas

1.4.5. Efecto de la temperatura de fijación del metaloceno sobre la sílice

Por otro lado se ha realizado un estudio del efecto de la temperatura de fijación del metaloceno sobre la sílice.

Se ha partido de una sílice deshidroxilada a 773 K durante 16 horas y vacío. A partir de esta sílice, se han preparado dos muestras sobre las que se ha fijado el complejo Cp_2ZrCl_2 , calentando a 373 K y a 333 K y agitando durante 6 horas con un agitador de paletas en atmósfera inerte.

En la **Tabla 5** se puede observar como al aumentar la temperatura de fijación del metaloceno, se obtiene una mayor cantidad de metaloceno fijado sobre la sílice, algo ya visto en las isotermas de adsorción del complejo **RY1** (**Figura 9**).

Tª fijación	%Zr teórico	%Zr experimental	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)	Actividad (g PE/g cat·h)
373 K	1	0,92	---	---
333 K	1	0,6	154,0	10,1

Tabla 5. Efecto en la actividad catalítica de la temperatura de fijación del metaloceno Cp_2ZrCl_2

Los catalizadores así obtenidos fueron activados con MAO con una relación Al/Zr de 100 y se probaron sus actividades en polimerización catalítica de etileno. Las polimerizaciones se llevaron a cabo con un reactor de paletas, con un volumen final de 100 mL, una temperatura de 343 K y una presión de 1,5 bar, utilizando 2 mL de TIBA como “scavenger”. La muestra que se preparó fijando el metaloceno a 373 K no mostró actividad en polimerización de etileno, indicando que por este método no se obtienen especies activas. Esto puede ser debido a que el tratamiento térmico descomponga el catalizador o a que tengan lugar reacciones de fijación del metaloceno que conduzcan a la formación de especies inactivas libres de enlaces circonio-cloro.

1.4.6. Efecto de la relación Al/Zr en la activación

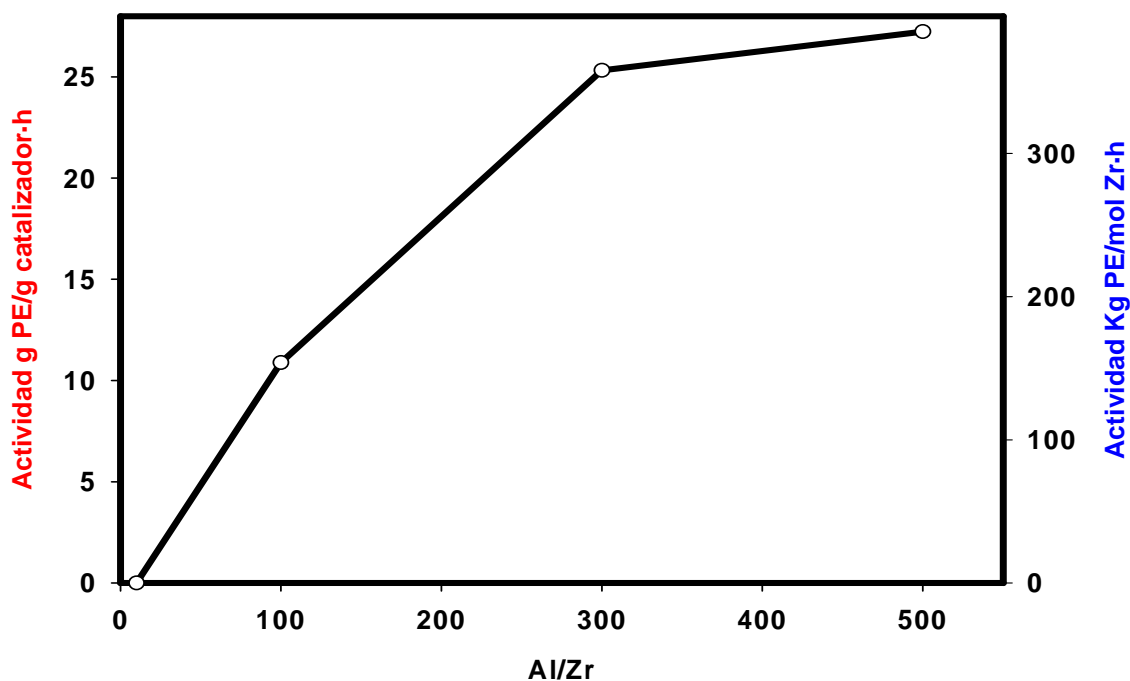


Figura 10. Estudio del efecto de la relación Al/Zr en la actividad del catalizador 1.SiO₂(773)

Se ha realizado un estudio del efecto en la actividad catalítica de la relación Al/Zr en la activación del catalizador.

Se activaron con MAO, a distintas relaciones Al/Zr, diferentes muestras del catalizador **1.SiO₂(773)**, preparado con un agitador de paletas a 333 K con un 0,6% Zr experimental. Posteriormente se midió su actividad en polimerización catalítica de etileno. La polimerización se ha llevado a cabo con un agitador de paletas, con un volumen final de 100 mL, una temperatura de 343 K y una presión de 1,5 bar, utilizando 2 mL de TIBA como “scavenger”. Se puede observar en la **Figura 10** que la actividad tiende a un máximo el cual parece que se empieza a alcanzar cuando el complejo es activado con una relación Al/Zr de 300.

1.5. Estudios de espectroscopía UV-Vis

Durante los últimos años, se ha realizado una amplia variedad de estudios de espectroscopía UV-Vis para la identificación de las especies involucradas en la activación de complejos metalloceno, para su uso en polimerización de olefinas. Los complejos metalloceno presentan, en sus espectros Uv-Vis, bandas de absorción por transferencia de carga características, que dependen, en gran manera, de la densidad electrónica que rodea al metal. Para que un complejo presente una banda de transferencia de carga es necesario que uno de sus componentes tenga características de dador de electrones y el otro componente tenga propiedades de aceptor de electrones. La absorción de la radiación implica la transferencia de un electrón desde el dador hasta un orbital que está muy asociado con el aceptor. El aceptor en los complejos metalloceno se corresponde con el átomo metálico, comportándose los ligandos como dadores, y produciéndose una transferencia de carga desde los ligandos hasta el átomo de circonio, en su caso.

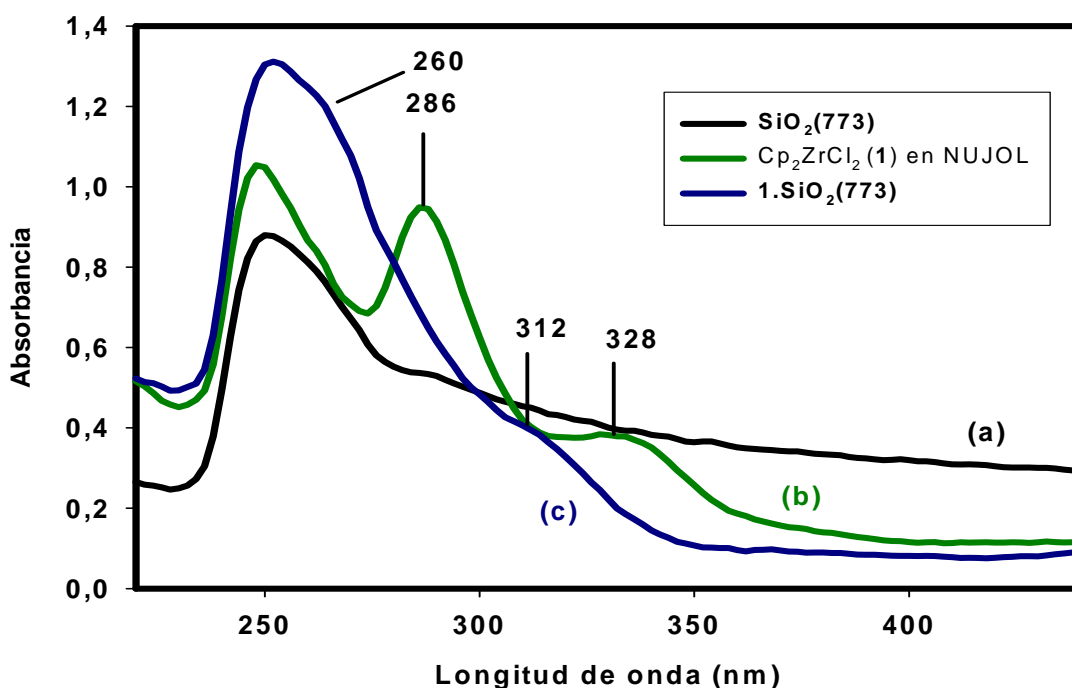


Figura 11. Espectro UV-Vis de (a) $\text{SiO}_2(773)$, (b) Cp_2ZrCl_2 (1) en NUJOL, (c) $1.\text{SiO}_2(773)$

Para hacer un seguimiento de la formación de las especies activas se realizó un estudio de espectroscopía UV-Vis.

En la **Figura 11**, se recogen los espectros de la sílice deshidroxilada, el complejo **1** y de **1.SiO₂(773)**, suspendidos en Nujol. Se observa como las señales de transferencia de carga ligando-metal del complejo (286 y 328 nm) han desaparecido tras su fijación en la superficie de la sílice, quizás desplazadas hacia números de onda menores, apareciendo como hombros entorno a 260 y 312 nm, lo que las hace solapar con las señales de la sílice. Este desplazamiento podría ser debido a un aumento de la densidad electrónica sobre el circonio al unirse a un átomo de oxígeno de la superficie.

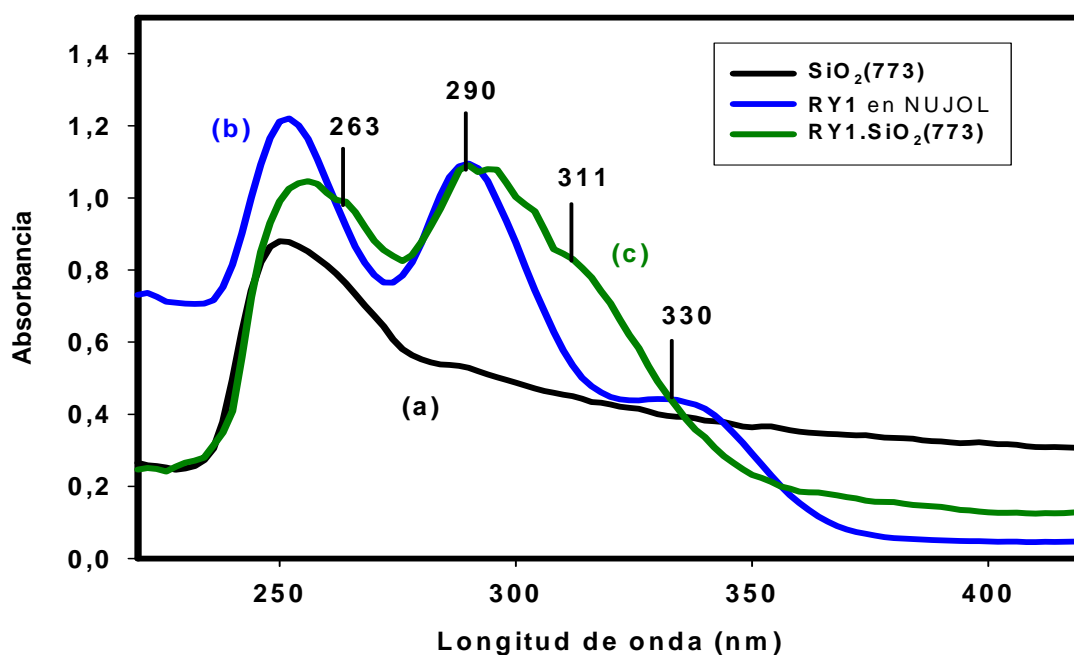


Figura 12. Espectro UV-Vis de (a) SiO₂(773), (b) RY1 en NUJOL, (c) RY1.SiO₂(773)

Para el caso del complejo **RY1** (**Figura 12**) se puede observar como tras la fijación del metaloceno a la sílice se obtiene un espectro más similar al de su complejo

sin soportar que en el caso anterior. Esto puede deberse a que se fija a la sílice a través del grupo funcional de la cadena presente en el anillo aromático, presentando una situación más similar a la molecular (**Esquema 2**). En la **Figura 12(c)** se observa que las señales se desplazan ligeramente a mayores longitudes de onda, tal vez debido al cambio del entorno del complejo. Por otro lado, se ve la aparición de un hombro a 263 nm y otro a 311 nm, mientras que la señal situada a 330 nm ha desaparecido o ha disminuido y se encuentra en la envolvente de la señal. Esto podría ser debido a la contribución de las moléculas de metalloceno que se fijan de igual modo que el Cp_2ZrCl_2 .

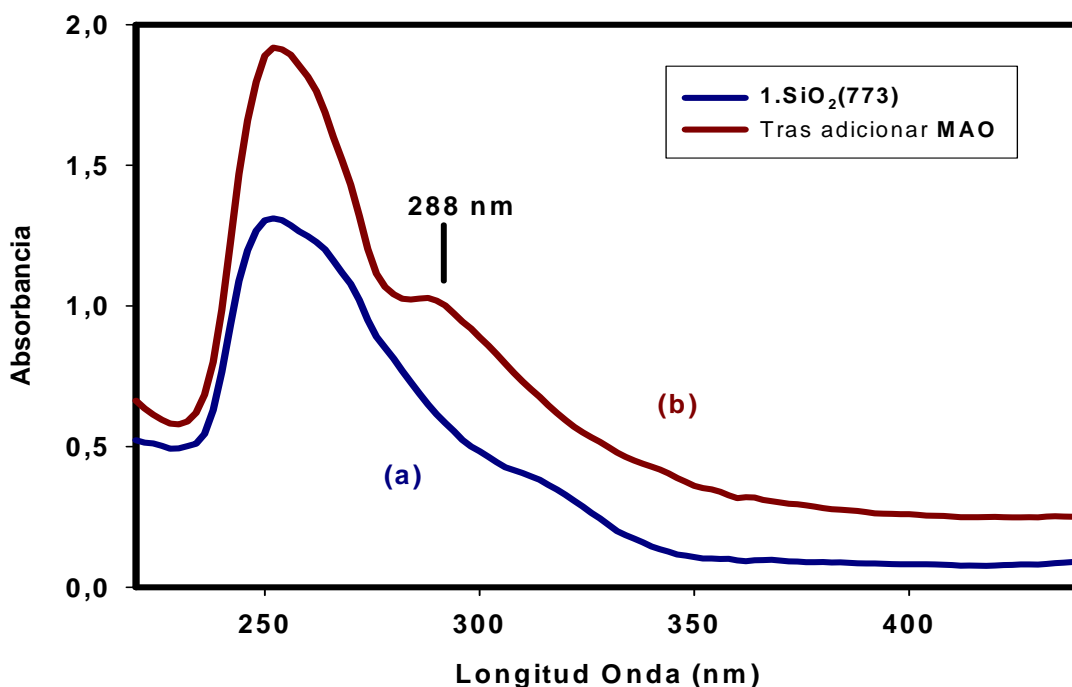


Figura 13. Espectro UV-Vis de (a) 1.SiO₂(773) y (b) después de la adición de MAO

En la **Figura 13**, se presenta una comparación entre el espectro de **1.SiO₂(773)** y de la especie activada con MAO. En la **Figura 13(a)**, se puede ver una banda ancha a 250 nm, correspondiente a la sílice soporte, con un hombro a 260 nm, asignado al complejo soportado. Después de la adición del MAO ($\text{Al/Zr} = 100$, **Figura 13(b)**), se produce un incremento en la banda de 250 nm debido a la presencia de MAO soportado.

Además, aparece un nuevo hombro centrado en 288 nm. Este desplazamiento batocrómico de la señal del complejo sugiere la formación del catión monometilo, como ha sido recogido en la literatura.²⁵⁷

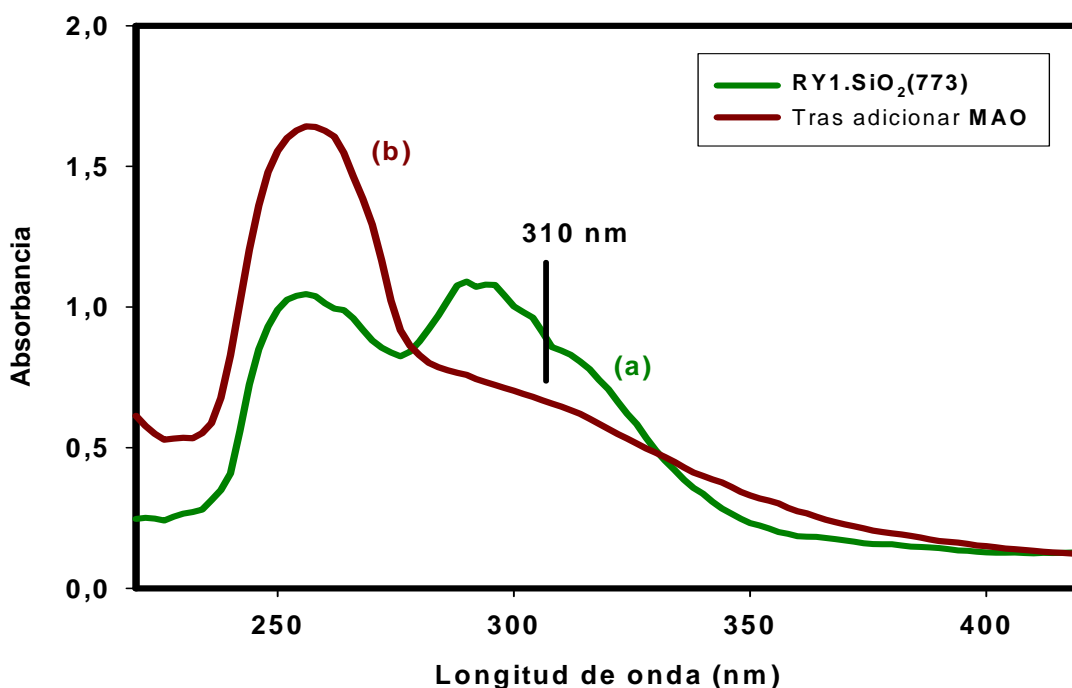


Figura 14. Espectro UV-Vis de (a) RY1.SiO₂(773) y (b) después de la adición de MAO

De igual modo en la **Figura 14**, se presenta una comparación entre el espectro de RY1.SiO₂(773) y de la especie activada con MAO. Después de la adición del MAO (Al/Zr = 100, **Figura 14(b)**), se produce un incremento en la banda de 256 nm debido a la presencia de MAO soportado, al igual que ocurría anteriormente. Del mismo modo, desaparece la señal centrada a 290 nm y aparece un nuevo hombro centrado en 310 nm debido a la formación del catión monometilo.

También se ha realizado un estudio de la activación de los metallocenos en situación homogénea por espectroscopía UV-Vis, utilizando distintas relaciones Al/Zr.

El mecanismo de activación más aceptado para complejos metaloceno,²⁵⁸ en función de la relación Al/Zr se muestra en la **Figura 15**.

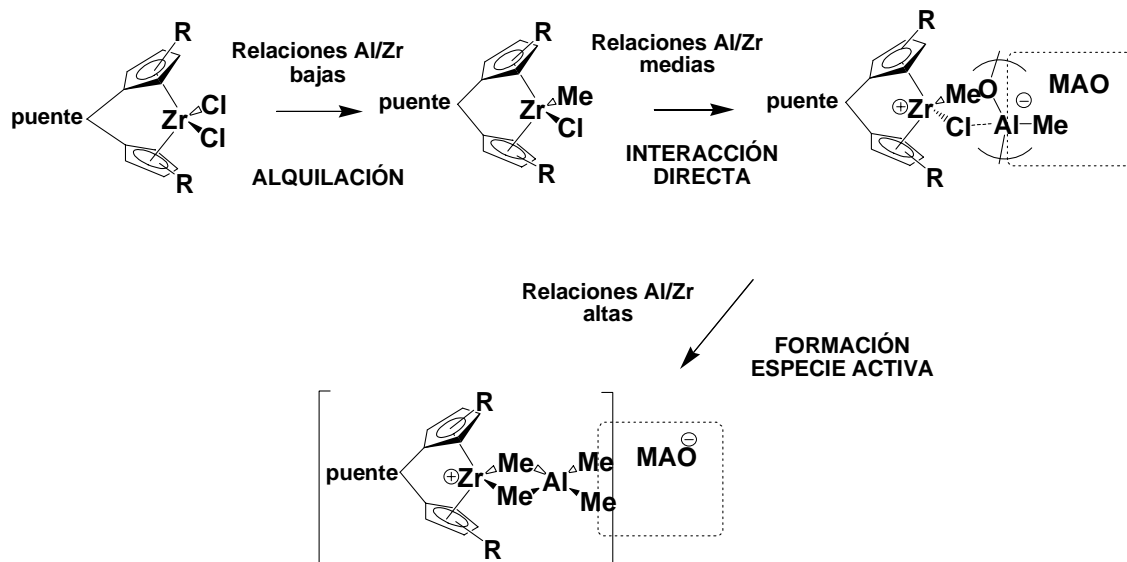


Figura 15. Mecanismo de activación de un metaloceno general

Para bajas relaciones de Al/Zr (hasta 70/1) (**Figura 16(I) y 17(I)**), se obtiene una disolución incolora para ambos metalocenos, al igual que sus disoluciones originales. Los espectros de estas disoluciones muestran una longitud de onda máxima desplazadas hacia longitudes de onda más bajas ($\lambda_{\text{max.}} = 298 \text{ nm}$ para **RY1** y 302 nm para Cp_2ZrCl_2 (**Figura 16(I) y 17(I)**), tal y como se ha visto en otros sistemas circonoceno.²⁵⁹⁻²⁶² Estos espectros son atribuibles a la formación de las especies monometilo, las primeras especies intermedias, debido a que se cambia un átomo de cloro por un metilo del TMA presente en el MAO. La reacción de metilación con el MAO da lugar a la desestabilización de los orbitales HOMO y LUMO de los metalocenos. El orbital LUMO, se desestabiliza a causa del aumento de densidad electrónica del centro metálico, aumentando la distancia entre el átomo de circonio y el ligando, mientras que el orbital HOMO se desestabiliza más debido a un menor solapamiento entre el metal y los orbitales de los ligandos aromáticos. En consecuencia, debido a esta

desestabilización, tiene lugar un aumento de la energía en la banda de transferencia de carga, pudiéndose observar un desplazamiento hipsocrómico de la señal en el espectro para ambos metalocenos (**Figura 16(I) y 17(I)**).

La formación de las especies monometilo con una baja relación Al/Zr para ambos metalocenos, se verificó al comparar su espectro con el de la especie dimetilo (**Figura 16(II) y 17(II)**). Para ello se utilizó el metaloceno dimetilo comercial de la especie Cp_2ZrCl_2 y se sintetizó el metaloceno dimetilo de la especie **RY1**, $\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)\text{CpZrMe}_2$ (**RY1Me₂**), tal y como se relata en el siguiente apartado. Al comparar con las señales obtenidas al utilizar bajas relaciones de Al/Zr en la activación de los metalocenos y las correspondientes a los complejos dimetilo ($\lambda_{\text{max.}} = 284 \text{ nm}$ para **RY1Me₂** y 293 nm para Cp_2ZrMe_2), se puede observar que las especies dimetilo muestran un espectro con unas longitudes de onda máxima más bajas. Debido a la mayor densidad electrónica que poseen estos metalocenos dimetilo, se obtiene un mayor desplazamiento hipsocrómico respecto a sus respectivos metalocenos monometilo.

Conforme se aumenta la relación Al/Zr, se va formando la especie catiónica catalíticamente activa siguiéndose así el esquema de formación de las especies activas como se propone en la **Figura 15**. Al utilizar mayores relaciones de Al/Zr se produce un incremento en la deficiencia electrónica del centro metálico, debido a la formación del catión monometilo. Esto produce un desplazamiento en el espectro UV-Vis, a bajas energías ($\lambda_{\text{max.}} = 326 \text{ nm}$ para **RY1** y 308 nm para Cp_2ZrCl_2 (**Figura 16(I) y 17(I)**), provocado por una gran estabilización del orbital LUMO y en menor medida del orbital HOMO. El orbital LUMO se estabiliza debido a la disminución de la densidad electrónica sobre el metal, disminuyendo la distancia Zr-Cp y, por lo tanto, provocando un solapamiento óptimo entre el metal y los orbitales del ligando, estabilizando el orbital HOMO.

Se puede observar que para la activación del complejo **RY1** se necesita una menor relación Al/Zr que para el complejo Cp_2ZrCl_2 (**Figura 16(I) y 17(I)**). Con una relación Al/Zr de 300 ya se puede observar la formación de la especie activa en el primer caso, sin que cambie el espectro al adicionar cantidades mayores, mientras que para el complejo Cp_2ZrCl_2 se ve que es necesario al menos una relación de 500.

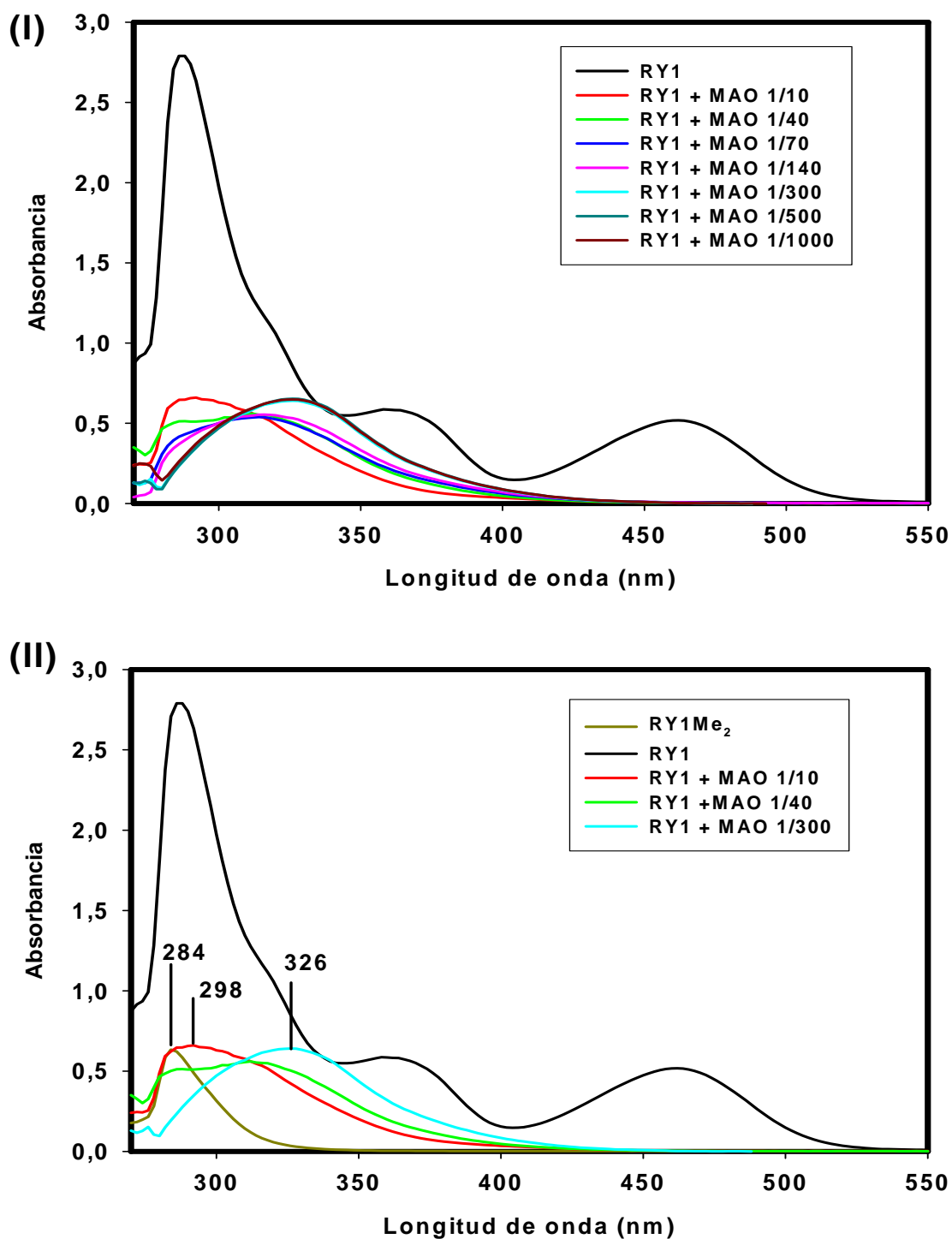


Figura 16. Espectros UV-Vis de la activación del RY1

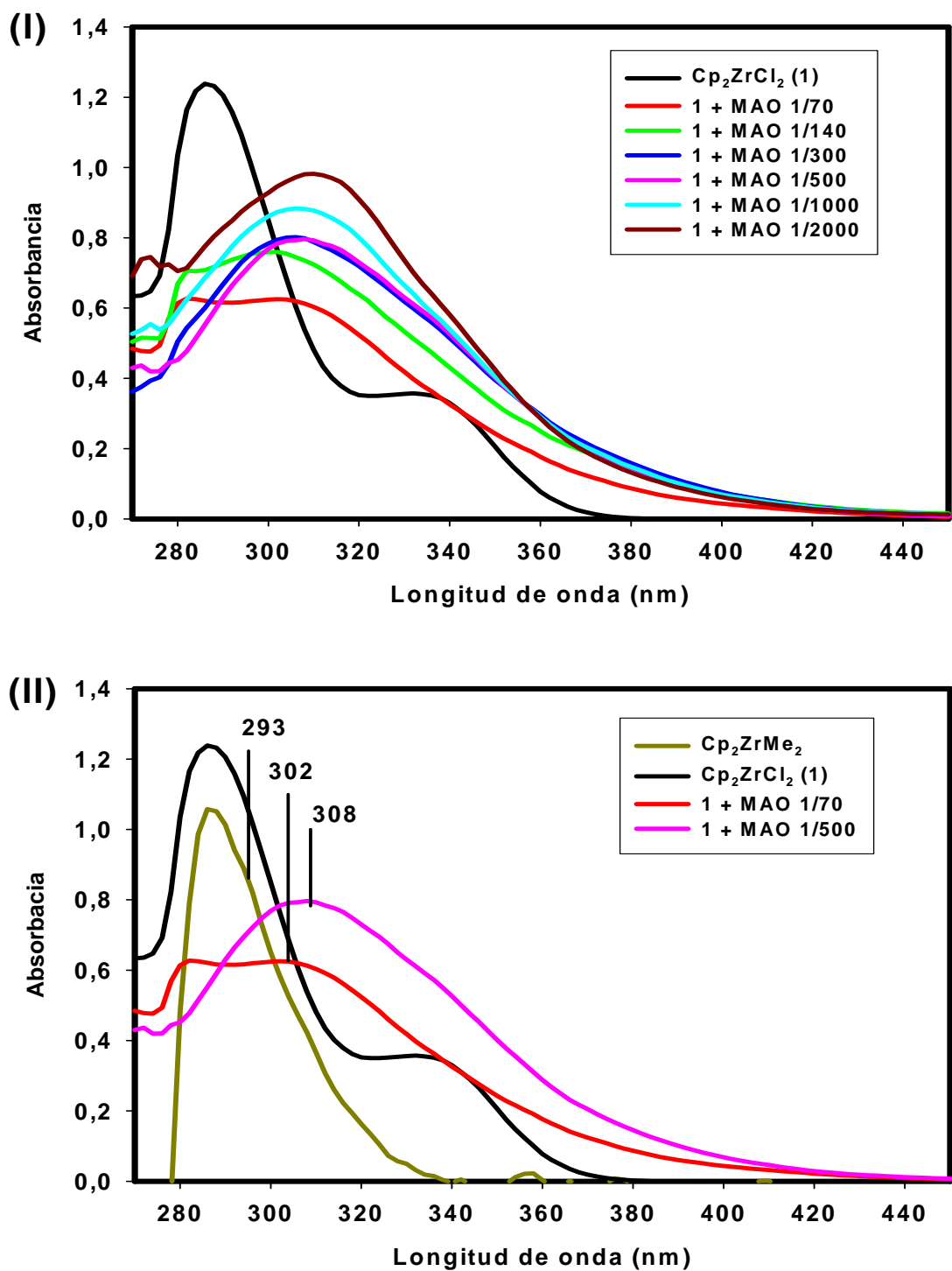


Figura 17. Espectros UV-Vis de la activación del Cp_2ZrCl_2

Este estudio UV-Vis se ha comparado con los datos obtenidos en polimerización homogénea, donde se puede observar que para una relación Al/Zr de 300 se alcanza prácticamente el máximo de actividad catalítica para el complejo RY1, como se observó en UV-Vis con la formación de la especie catiónica, mientras que con el Cp_2ZrCl_2 el máximo de actividad catalítica se obtiene con una mayor cantidad de MAO (**Figura 18**).

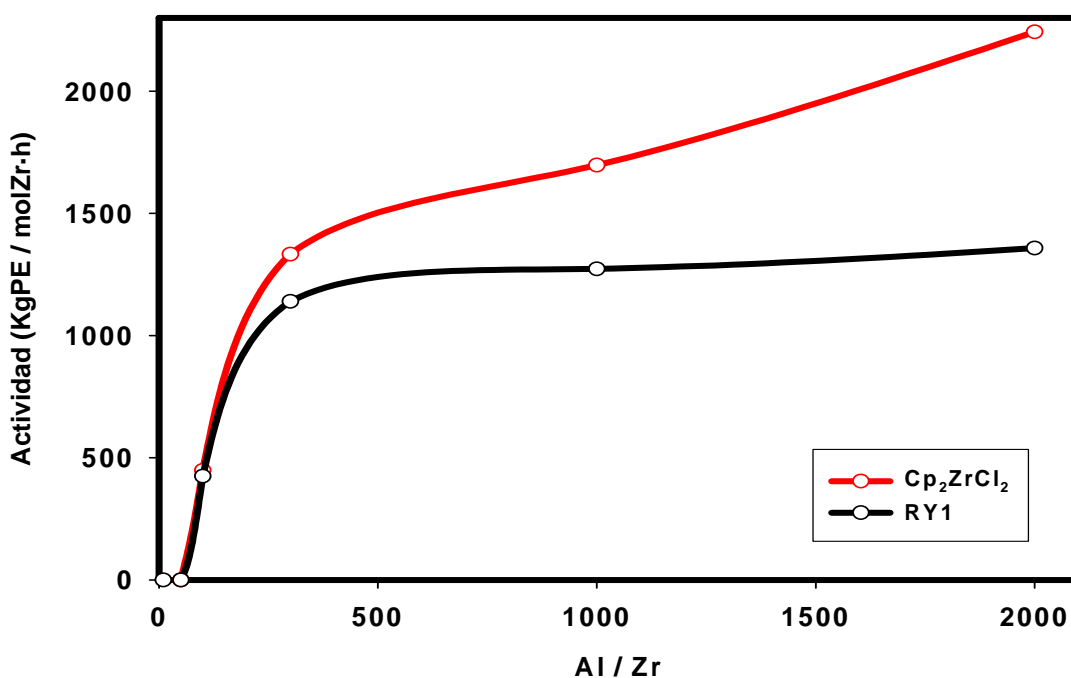


Figura 18. Actividad en polimerización de etileno de los metalocenos frente a la relación Al/Zr

También se puede ver que el metaloceno **1** es más activo que el **RY1** en condiciones catalíticas homogéneas. Esto se podría explicar por una posible interacción σ -dadora, entre el oxígeno del grupo funcional de la cadena sustituyente del anillo y el centro metálico, en el complejo **RY1** cuando se forma la especie activa (**Figura 19 (I)**).²⁴⁴ Este efecto puede disminuir la electrofilia del centro metálico dificultando la coordinación de la olefina con el centro metálico. Por otro lado, puede haber otra estructura de interacción σ con los átomos de Al del MAO, que restauraría la

deficiencia electrónica del centro metálico y la actividad en polimerización (**Figura 19(II)**). Esto podría explicar que este catalizador sea activo en polimerización homogénea, pero menos que su igual sin la cadena sustituyente.

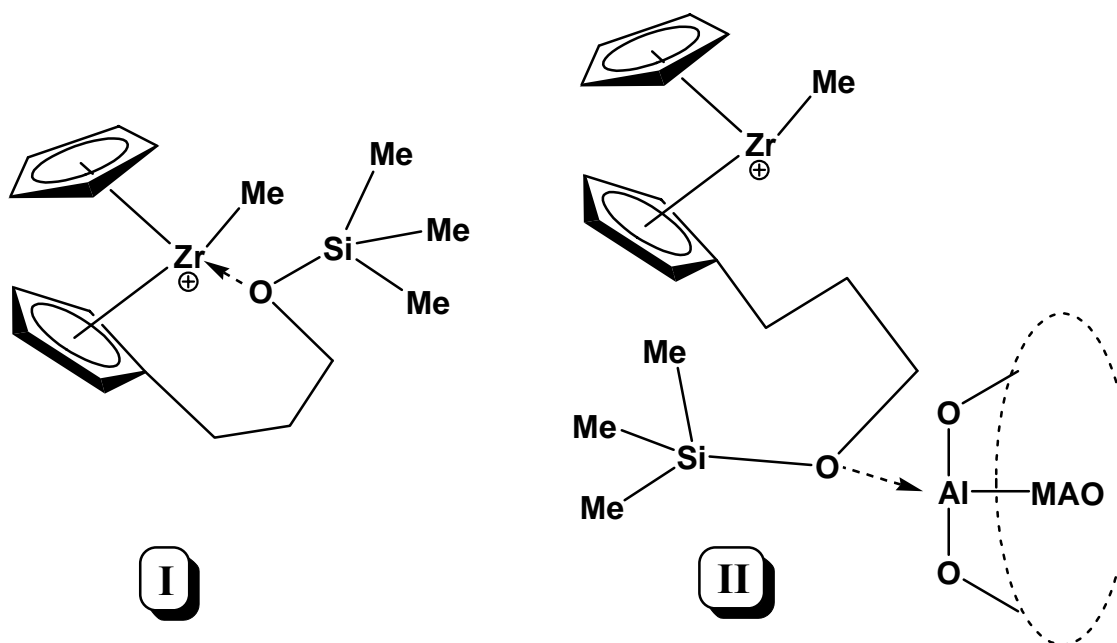


Figura 19. (I) Especie inactiva del complejo RY1 activado, (II) Especie activa del complejo RY1 activado

Por otro lado, como se puede ver en los estudios de polimerización heterogénea, se obtiene una mayor actividad con el complejo **RY1** soportado que para el metaloceno sin sustituyente (véase el apartado 1.4.). Esto puede ser debido a la función de espaciador vertical que presenta la cadena sustituyente en el anillo Cp del metaloceno **RY1** cuando se encuentra soportado, presentando una situación similar a la del metaloceno homogéneo, pero sin el inconveniente de la interacción con el átomo de oxígeno, al estar éste unido a la superficie de la sílice, desfavoreciendo la posible conformación σ -dadora presente en disolución.²⁶³

1.6. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrMe}_2$

El complejo $[\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)]\text{CpZrMe}_2$ (**RY1Me₂**) ha sido sintetizado para comparar su espectro UV-Vis con el de las especies monometilo obtenidas por reacción entre el complejo **RY1** y MAO en una baja relación Al/Zr.

La síntesis de **RY1Me₂** se ha realizado partiendo del metalloceno **RY1** en disolución en THF, sobre el que se adiciona, gota a gota y en frío, MeMgBr disuelto en THF en una proporción molar 1:2. Tras cuatro horas de reacción a temperatura ambiente y en oscuridad se obtiene el producto **RY1Me₂** con un rendimiento del 41% (Véase el Procedimiento Experimental).

Este nuevo complejo ha sido caracterizado mediante resonancia magnética nuclear, realizando los espectros en benceno deuterado. Se han realizado experimentos de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DEPT, COSY, g-HSQC y un experimento NOESY bidimensional.

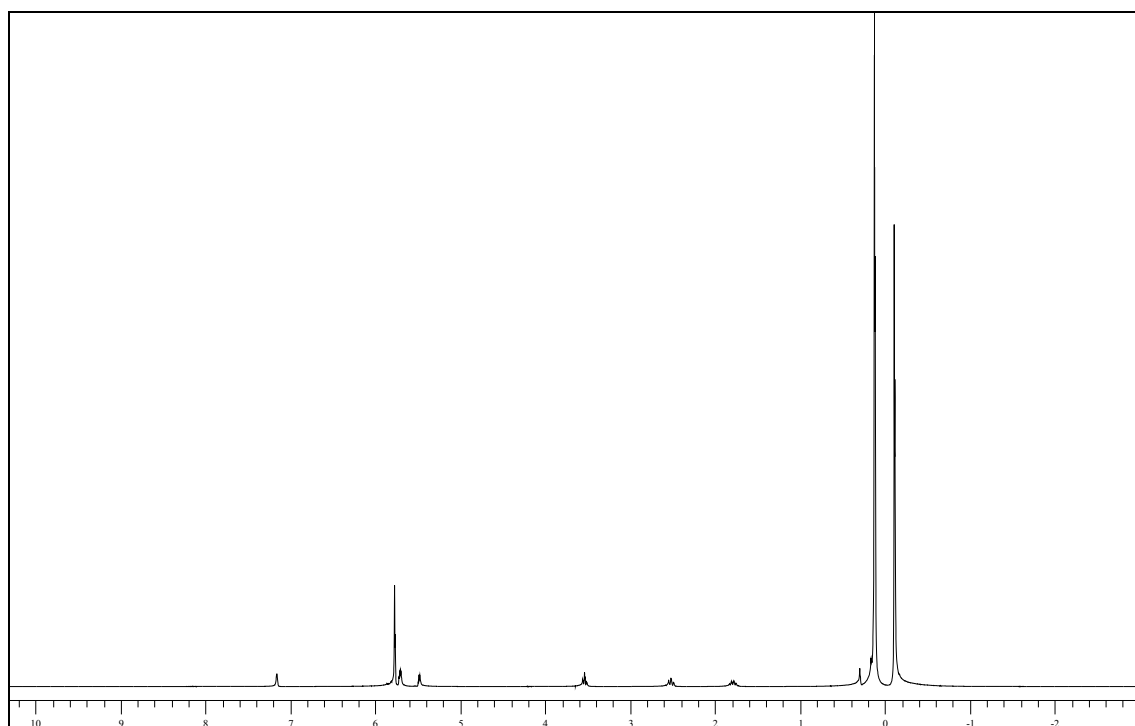


Figura 20. Espectro ^1H -RMN de **RY1Me₂**

En primer lugar, se ha realizado el espectro ^1H -RMN del complejo **RY1Me₂** (**Figura 20**). La asignación de las señales en el espectro ^1H -RMN se ha realizado, en un principio, por comparación con las señales del complejo **RY1** que ya fueron asignadas por el Dr. Carlos Martín.²⁵² Los datos de ^1H -RMN se muestran en la **Tabla 6**. Se puede observar que los desplazamientos químicos de las distintas señales se han desplazado ligeramente debido a la formación de la especie dimetilo.

La señal singlete correspondiente al anillo aromático Cp, la señal entorno a cero ppm de los grupos metilo unidos al silicio y la señal a campo alto de los metilos unidos al átomo de circonio son de fácil asignación por sus integrales.

Compuesto	δ (ppm)	Asignación
RY1	5,96 (s, 5H)	(C ₅ H ₅)
	5,88 (m, 2H)	(C ₅ H ₄)
	5,65 (m, 2H)	(C ₅ H ₄)
	3,45 (m, 2H)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O-
	2,75 (m, 2H)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O-
	1,73 (m, 2H)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O-
	0,07 (s, 9H)	Si(CH ₃) ₃
RY1Me₂	5,88 (s, 5H)	(C ₅ H ₅)
	5,81 (m, 2H)	(C ₅ H ₄)
	5,59 (m, 2H)	(C ₅ H ₄)
	3,64 (m, 2H)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O-
	2,62 (m, 2H)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O-
	1,89 (m, 2H)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O-
	0,07 (s, 9H)	Si(CH ₃) ₃
	-0,17 (s, 6H)	Zr(CH ₃) ₃

Tabla 6. Asignación de las señales de ^1H -RMN de **RY1** y **RY1Me₂**

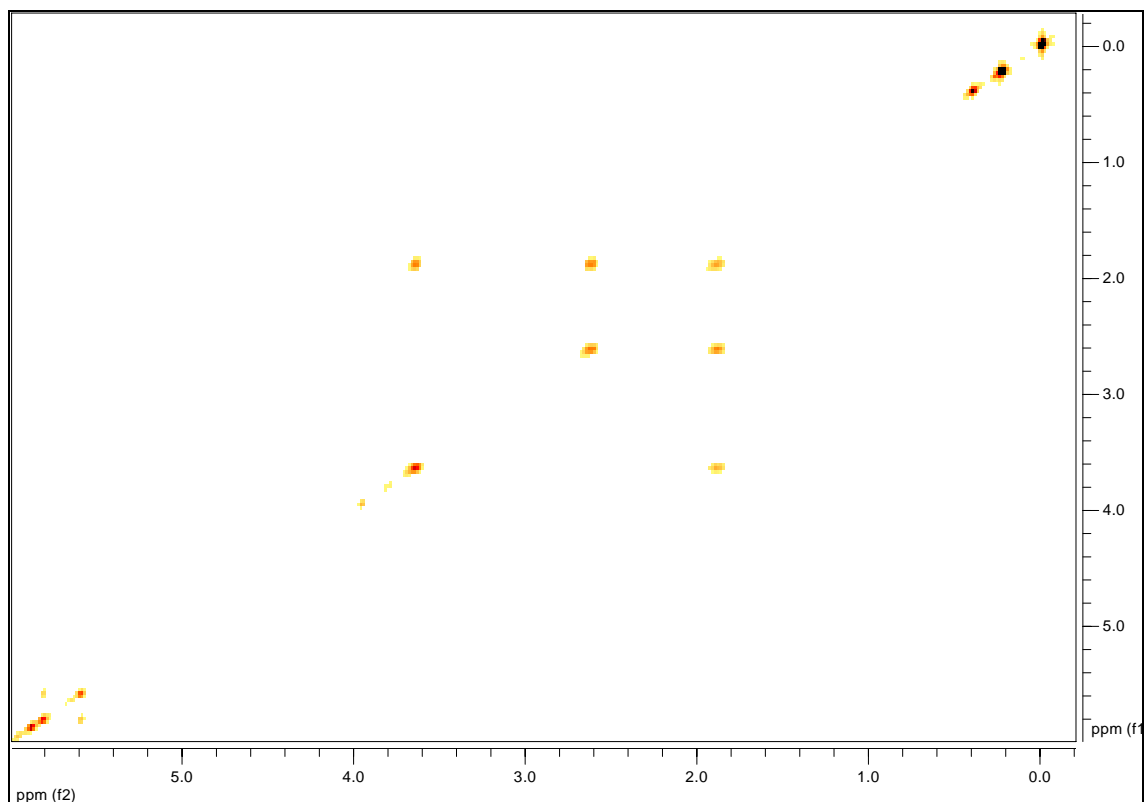


Figura 21. Espectro homonuclear ^1H - ^1H COSY de RY1Me₂.

Se ha realizado un experimento bidimensional de correlación homonuclear ^1H - ^1H -COSY para completar la identificación de las señales del compuesto **RY1Me₂**. Se puede observar que la señal que aparece 1,89 ppm correlaciona con la señal que aparece a 3,64 ppm y con la señal a 2,62 ppm (**Figura 21**). De esta forma se puede asignar la señal a 1,89 ppm a los protones unidos al carbono central de la cadena. Cabe esperar que la señal más desapantallada corresponda a los protones del carbono unido al oxígeno (3,64 ppm) y la otra señal corresponda a los protones del carbono unido al anillo aromático (2,62 ppm) (**Figura 22**).

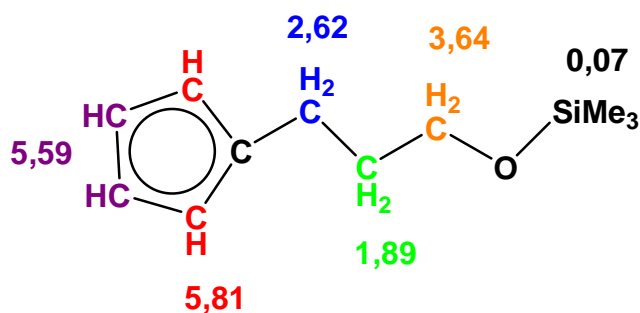


Figura 22. Asignación de las señales de ^1H -RMN (ppm) en el anillo aromático sustituido

Para los protones aromáticos se puede observar que la señal a 5,88 ppm, correspondiente al anillo Cp sin sustituir no correlaciona con ninguna otra señal, mientras que las otras dos, a 5,81 y 5,59 ppm, correlacionan entre si (**Figura 21**). Estas señales deben corresponder al anillo sustituido. Cabría esperar en un principio que la señal más desapantallada corresponda con los protones más cercanos a la cadena sustituyente y la otra señal con los más alejados (**Figura 22**)

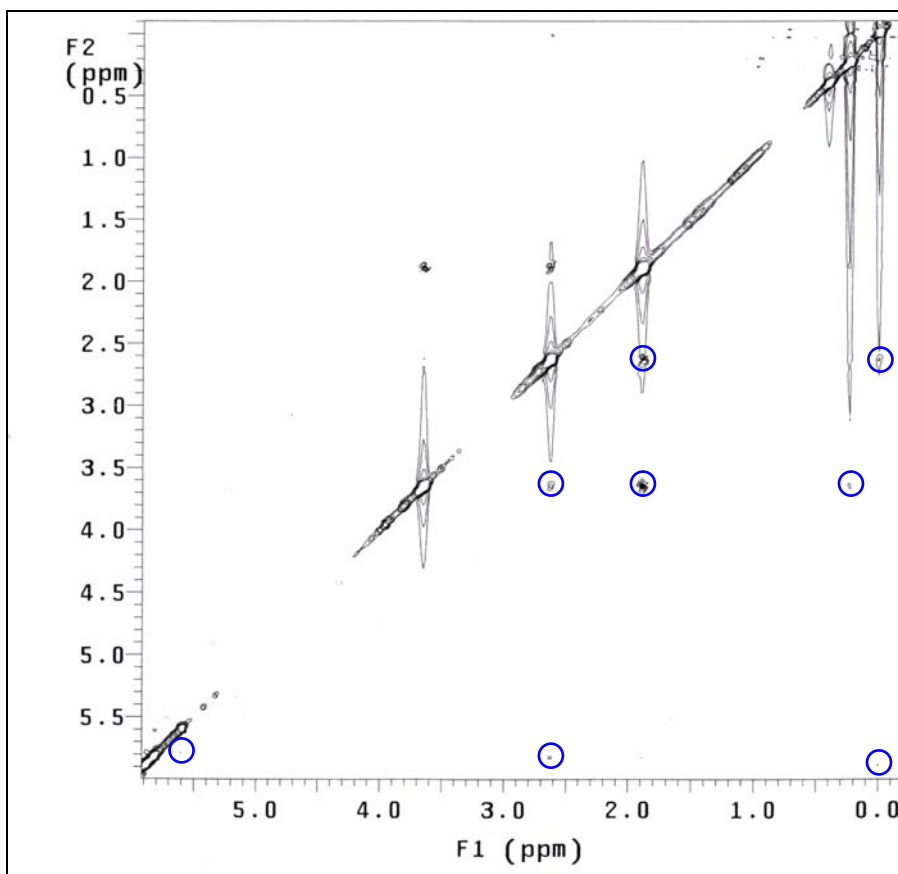


Figura 23. Espectro NOESY bidimensional de RY1Me₂

Mediante un experimento bidimensional NOESY (**Figura 23**), se ha conseguido establecer la diferenciación de las señales del anillo sustituido y de la cadena, asignadas con sus desplazamientos químicos. En un principio, se puede observar una correlación entre las señales a 1,89, 3,64 y 2,62 ppm. Además, la señal a 0,07 ppm correlaciona con la señal a 3,64 ppm, asignable al grupo metileno que soporta al grupo OSiMe₃. Esto confirmaría las asignaciones obtenidas del experimento anterior.

Por otro lado, se puede observar una débil correlación entre la señal a -0,17 ppm, correspondiente a los metilos unidos al átomo de circonio, y la señal a 2,62 ppm, correspondiente a los protones del átomo de carbono unido al anillo aromático. También se puede observar una pequeña correlación de la señal de los metilos unidos al metal y la de los anillos aromáticos.

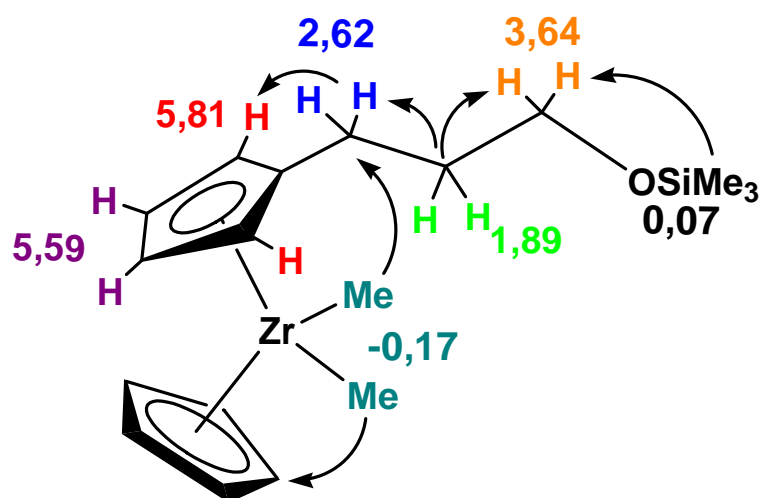


Figura 24. Correlación y asignación de las señales de ^1H -RMN (ppm) en el anillo aromático sustituido, tras el experimento NOESY de RY1Me₂

Se puede observar, igualmente, que la señal a 5,81 ppm correlaciona con la señal a 2,62 ppm, que corresponde a los protones del átomo de carbono de la cadena más cercano al anillo (**Figura 23**). Esto nos lleva a la conclusión de que la señal a 5,81 ppm se corresponde con la de los protones aromáticos más cercanos a la cadena, como se había intuido con el experimento COSY y, por lo tanto, la señal 5,59 ppm se puede asociar a los protones más alejados de la cadena. (**Figura 24**).

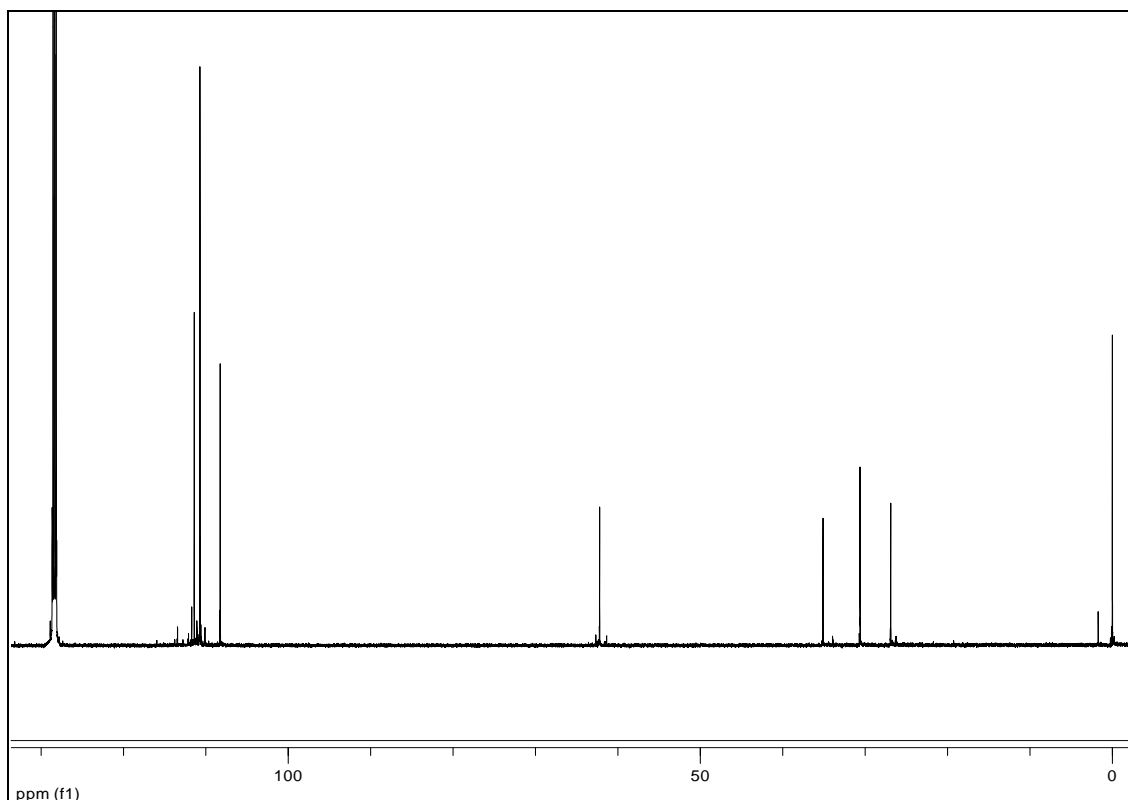


Figura 25. Espectro ^{13}C -RMN de RY1Me₂

Para terminar de caracterizar este nuevo complejo, se han realizado también estudios de espectroscopía de ^{13}C -RMN. En primer lugar, se ha realizado un experimento de ^{13}C -RMN, donde se pueden observar todas las señales de los carbonos (**Figura 25**). En la región aromática nos encontramos señales a 110,93 ppm, 110,61 ppm, 110,23 ppm y 107,77 ppm. A menores desplazamientos químicos nos encontramos señales a 61,74 ppm, 34,61 ppm, 30,15 ppm, 26,42 ppm y -0,47 ppm. Utilizando como experimento complementario un DEPT se observa como las señales que aparecen a 61,74 ppm, 34,61 ppm y 26,42 ppm aparecen en fase negativa (**Figura 26**), asegurando que corresponden a los carbonos de los metilenos de la cadena unida al anillo aromático.

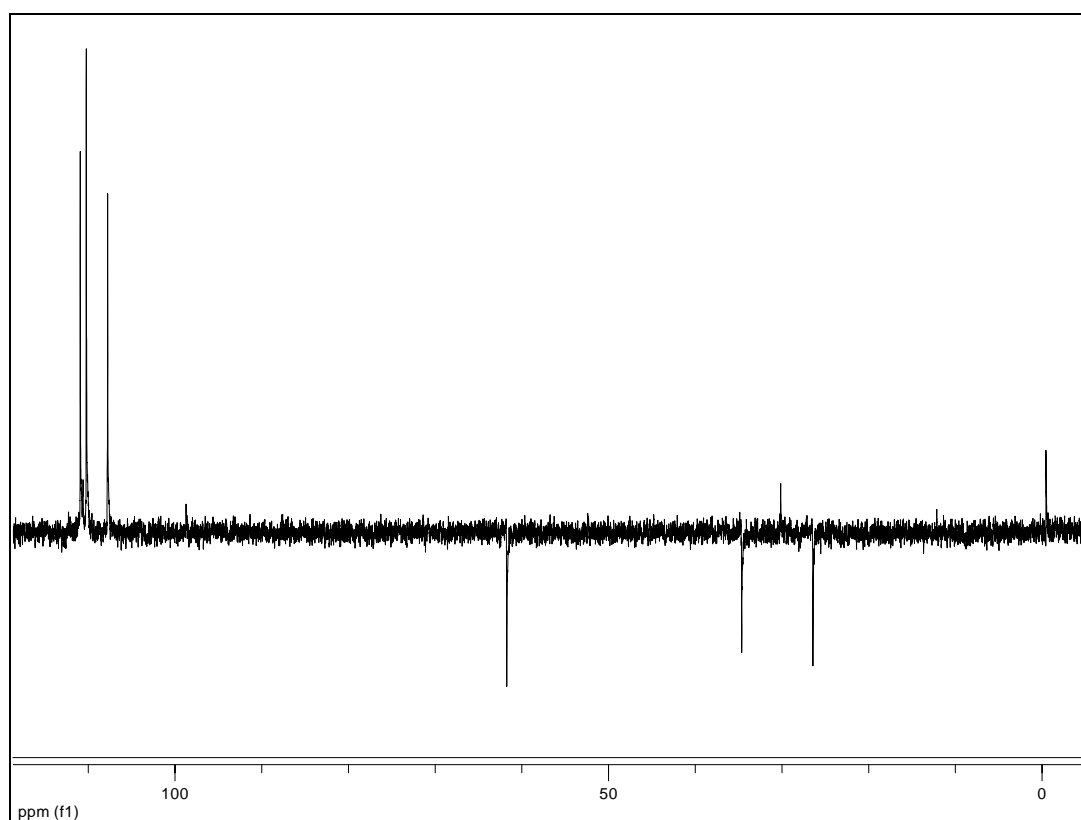


Figura 26. Espectro DEPT

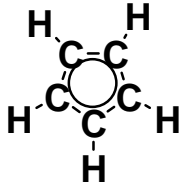
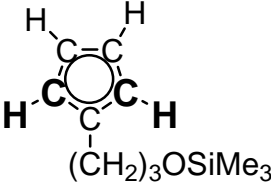
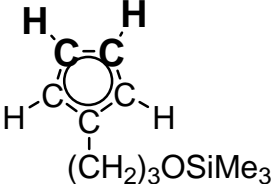
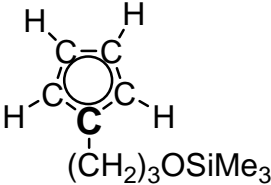
$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	Asignación
5,88 (s, 5H)	110,23	
5,81 (m, 2H)	110,93	
5,59 (m, 2H)	107,77	
	110,61	
3,64 (m, 2H)	61,74	Cp-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -OSiMe ₃
2,62 (m, 2H)	26,42	Cp- CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OSiMe ₃
1,89 (m, 2H)	34,64	Cp-CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -OSiMe ₃
0,07 (s, 9H)	-0,47	Cp-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OSi Me ₃
-0,17 (s, 6H)	30,15	Cp ^R CpZr Me ₂

Tabla 7. Asignación de las señales de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de RY1Me₂

Para identificar las señales en ^{13}C -RMN se ha optado por la realización de un experimento bidimensional de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C -g-HSQC (**Figura 27**). La correlación y asignación de las señales se muestran en la **Tabla 7**.

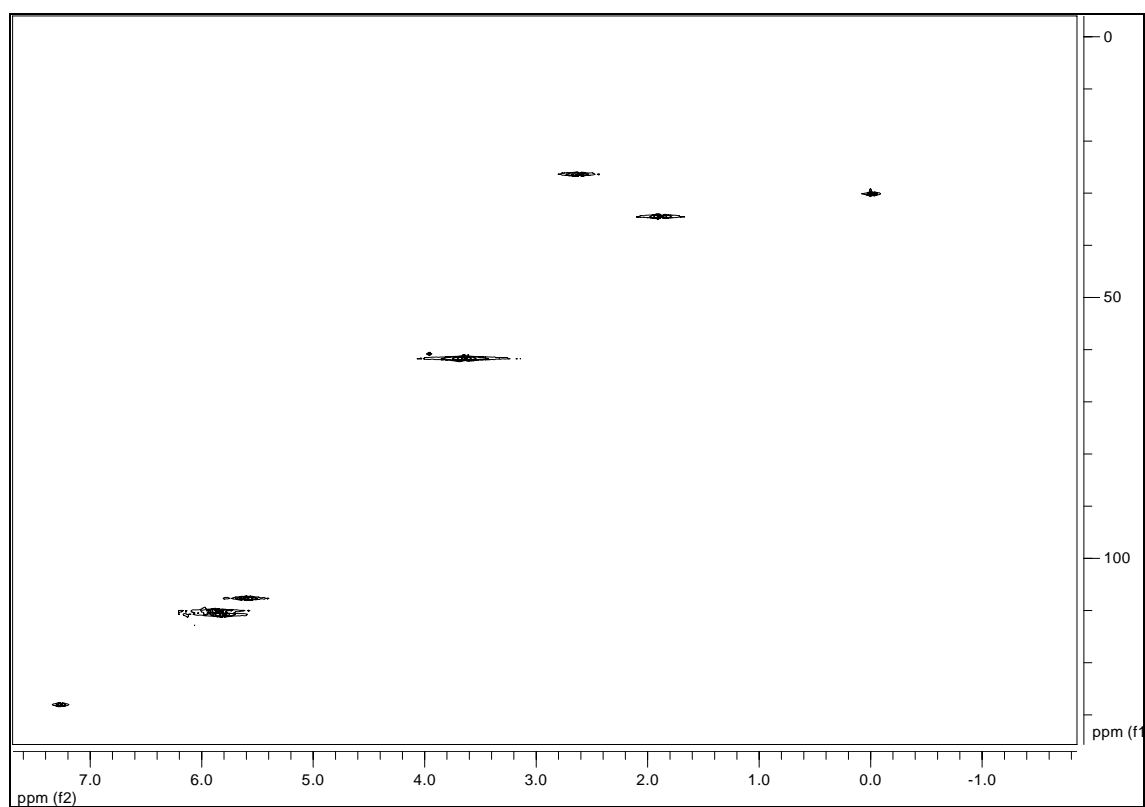


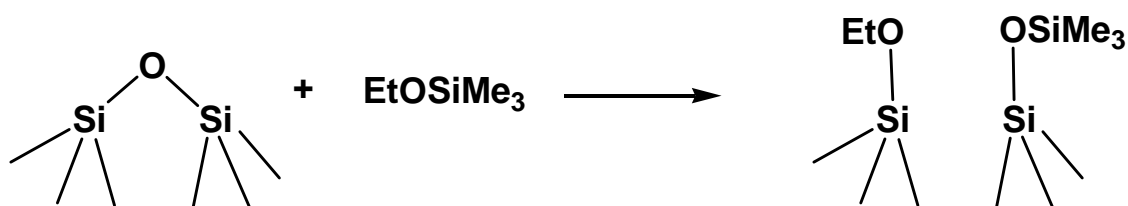
Figura 27. Espectro ^1H - ^{13}C -g-HSQC de RY1Me₂

2. Fijación de los metallocenos sobre sílices modificadas

Para obtener un conocimiento más profundo de la reacción de anclaje de los complejos **RY1** y Cp_2ZrCl_2 , se ha llevado a cabo su fijación sobre diferentes sílices modificadas con varios organosilanos.

2.1. Sílice modificada con EtOSiMe_3

Los espectros FT-IR de la sílice tratada con un exceso de EtOSiMe_3 se muestran en la **Figura 28**. La mezcla fue calentada a 333 K y, después de la posterior eliminación del exceso que no había reaccionado, se pudo observar en su espectro la aparición de unas nuevas bandas a 2986, 2967, 2908 y 2856 cm^{-1} . Las bandas fueron asignadas a los grupos etoxi y metilo y, como en el caso de la fijación de los metallocenos, la vibración $\nu(\text{OH})$ de los grupos silanol aislados se había perturbado parcialmente hacia menores frecuencias. Estos espectros dan constancia de la modificación de la superficie con grupos OSiMe_3 y OEt , a través de una reacción con los grupos siloxano reactivos, como ya se ha descrito en los Antecedentes Bibliográficos (**Esquema 3**).



Esquema 3. Reacción con los puentes siloxano

Esta sílice modificada se hizo reaccionar con **RY1** (**Figura 28(b)**) en tolueno. La mezcla de reacción se calentó a 333 K, y el exceso de metalloceno fue lavado posteriormente con tolueno y el sólido fue secado en vacío. En el espectro del sólido

resultante, se puede observar la aparición de las bandas asignadas a los ligandos ciclopentadienilo. Posteriormente, se realizó la adición de MAO y, por tanto, la activación de las especies metaloceno superficiales y, después de este tratamiento, se llevó a cabo la polimerización de etileno del mismo modo que se realizó para el metaloceno soportado sobre la sílice no modificada (**Figuras 28(c-d)**).

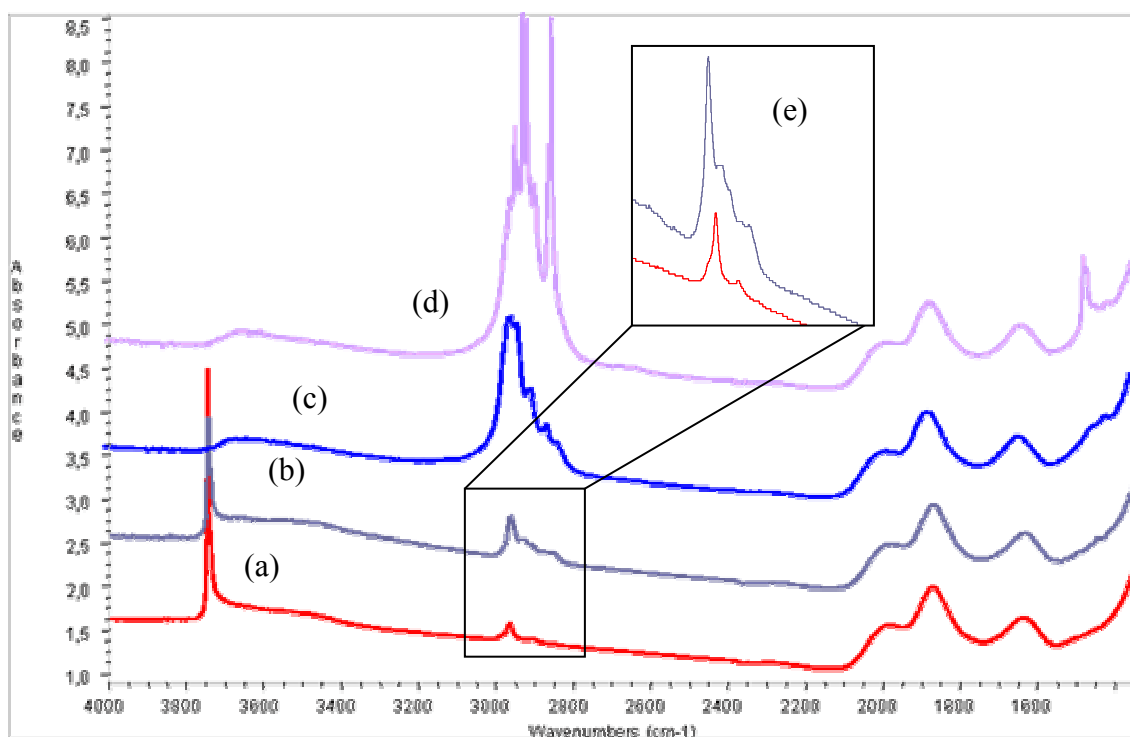


Figura 28. (a) $\text{SiO}_2(773)$ modificada con EtOSiMe_3 . (b) Después de la reacción con RY1. (c) Después de la adición de MAO. (d) Después de el contacto con C_2H_4 . (e) Detalle de (a) y (b)

Los espectros obtenidos parecen indicar que, una vez consumidos los puentes siloxano tensos por el organosilano, el metaloceno se fija, únicamente, a través de los grupos silanol, siendo activado por el MAO y mostrando actividad catalítica en la polimerización de etileno.

Para el metalloceno Cp_2ZrCl_2 se procedió de igual modo para realizar su estudio de fijación a la sílice modificada por EtOSiMe_3 por FT-IR (**Figura 29**).

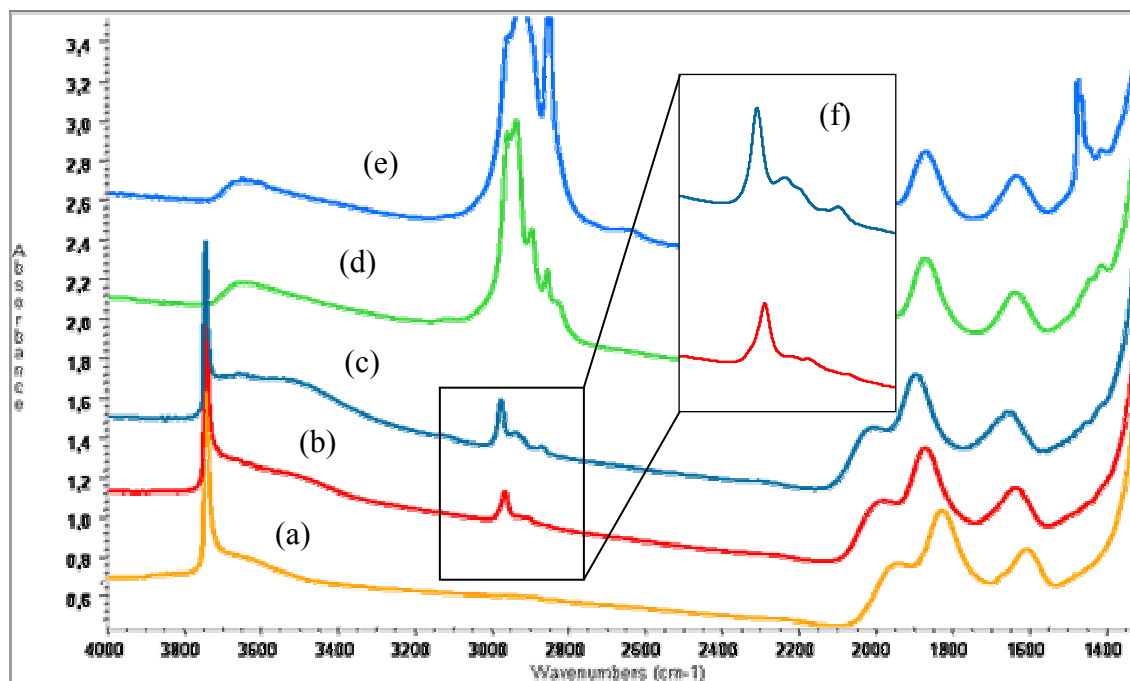


Figura 29. (a) $\text{SiO}_2(773)$. (b) $\text{SiO}_2(773)$ modificada con EtOSiMe_3 . (c) Después de la reacción con Cp_2ZrCl_2 . (d) Después de la adición de MAO. (e) Después de el contacto con C_2H_4 . (f) Detalle de (b) y (c)

El espectro FT-IR de la sílice tratada con un exceso de EtOSiMe_3 y tras fijar el metalloceno Cp_2ZrCl_2 (**Figura 29(c)**) muestra la aparición de las bandas asignadas a los ligandos ciclopentadienilo, como ocurría con el metalloceno **RY1**. Cuando se adiciona MAO para la activación del catalizador y se pone en contacto con etileno se puede ver que es activo en polimerización catalítica de etileno al aparecer las bandas características del polietileno (**Figuras 29(d-e)**).

2.2. Sílice modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$

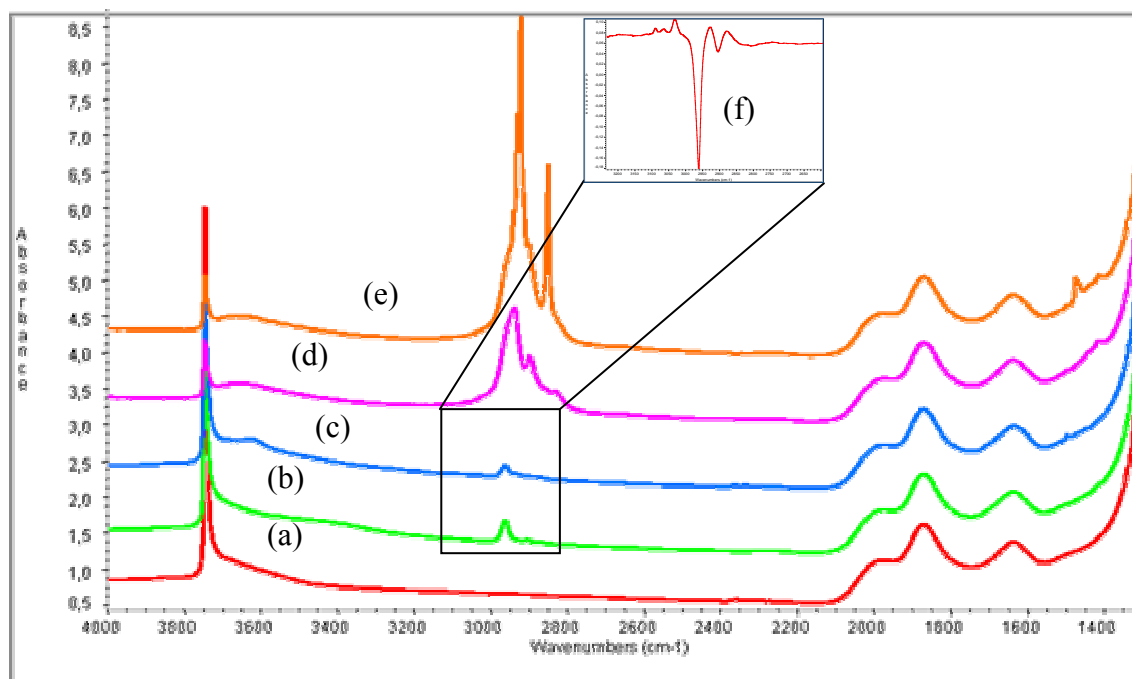
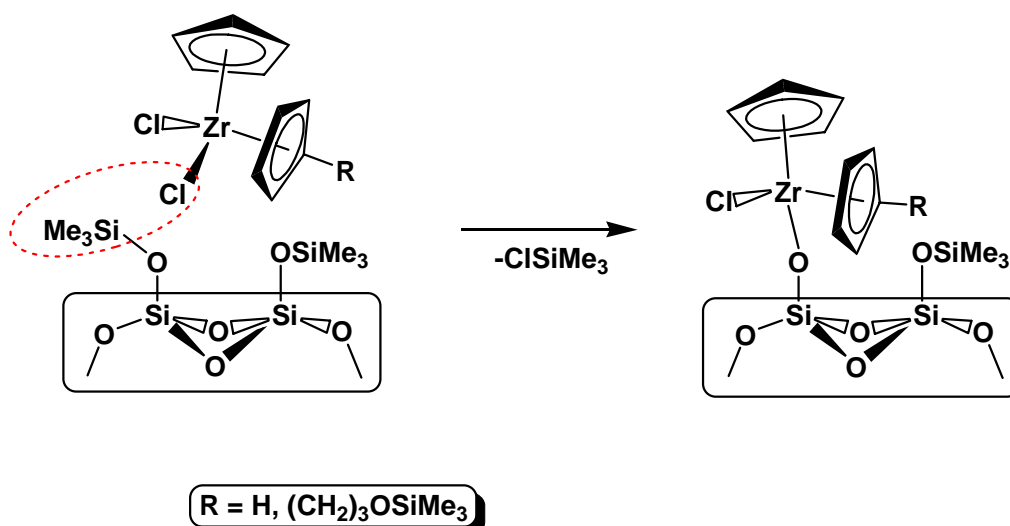


Figura 30. (a) $\text{SiO}_2(773)$. (b) Después de la modificación con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. (c) Después de reaccionar con RY1. (d) Después de la adición de MAO. (e) Después de estar en contacto con C_2H_4 . (f) Espectro diferencia (c)-(b)

Se obtuvieron resultados sorprendentes cuando la sílice fue modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. Se eligió este compuesto para obtener únicamente grupos $-\text{SiMe}_3$ en la superficie, sin la eliminación de los grupos OH. En la **Figura 30**, se muestra el espectro de la **$\text{SiO}_2(773)$** modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ tanto antes como después de la adición del metalloceno. Como se esperaba, se pudieron observar las bandas debidas al compuesto anclado tras la adición de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ y posterior eliminación del exceso fisisorbido que no reacciona. Este compuesto reacciona únicamente con los puentes siloxano tensos, que se encuentran a baja concentración. Después de la reacción con **RY1** (**Figura 30(c)**) el espectro diferencia (**Figura 30(f)**) muestra claramente una disminución de la intensidad de las bandas asignadas a los grupos trimetilsililo, apareciendo, por otro lado,

nuevas bandas atribuidas al metalloceno anclado. Así, parece tener lugar una reacción en la superficie de la sílice entre las moléculas del complejo de circonio y los grupos SiMe_3 de la superficie. Ya había sido descrita una reacción análoga²¹⁴ entre una sílice sililada, la cual fue preparada haciendo reaccionar el silazano $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ y TiCl_4 a 723 K. En este caso, los grupos $-\text{SiMe}_3$ anclados a la superficie se eliminaron dando lugar a la especie volátil ClSiMe_3 . En nuestro caso, proponemos que debe haber un comportamiento similar en la reacción entre el **RY1** (Esquema 4) y estas sílices modificadas.



Esquema 4. Fijación de RY1 y Cp_2ZrCl_2 sobre sílices modificadas

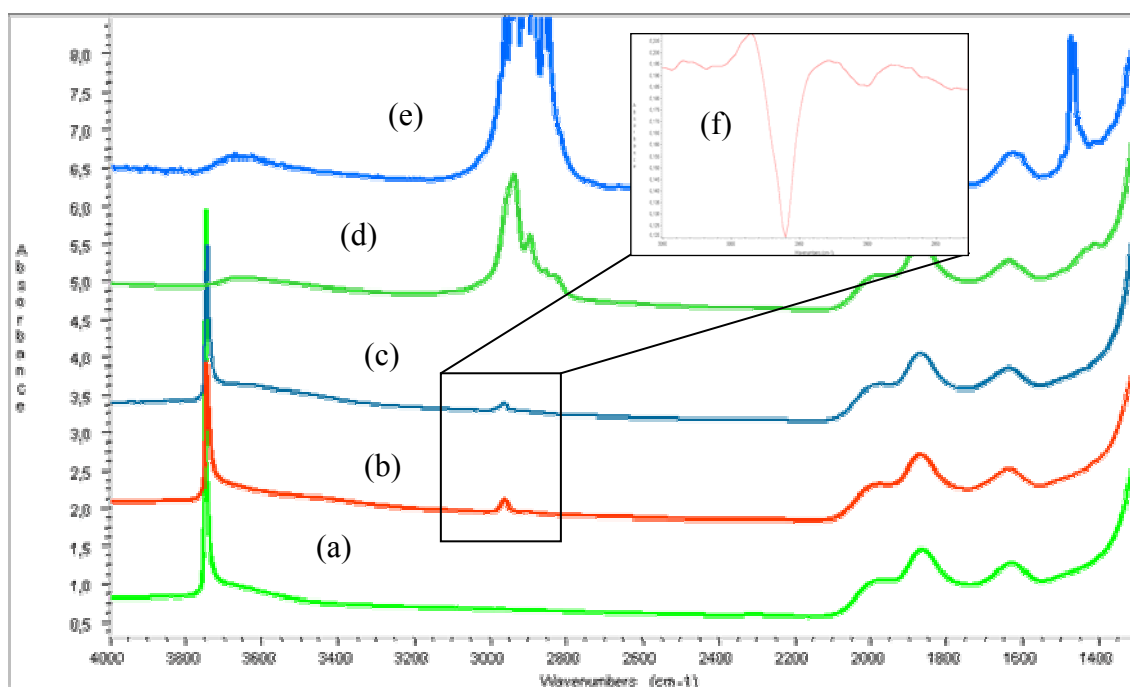


Figura 31. (a) $\text{SiO}_2(773)$. (b) Después de la modificación con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. (c) Después de reaccionar con Cp_2ZrCl_2 . (d) Después de la adición de MAO. (e) Después de estar en contacto con C_2H_4 . (f) Espectro diferencia (c)-(b)

Se obtuvieron resultados similares cuando, sobre la sílice modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, se fijó el metaloceno Cp_2ZrCl_2 (**Figura 31**). Después de la reacción con Cp_2ZrCl_2 (**Figura 31(c)**), el espectro diferencia de los espectros antes y después de fijar el metaloceno (**Figura 31(f)**), también muestra claramente una disminución de la intensidad de las bandas asignadas a los grupos trimetilsililo, apareciendo, por otro lado, nuevas bandas atribuidas al metaloceno anclado. Así, parece que en este caso también debe tener lugar una reacción en la superficie de la sílice entre las moléculas del complejo de circonio y los grupos $-\text{SiMe}_3$ de la superficie, de tal forma que se puede proponer un comportamiento similar en la reacción entre el Cp_2ZrCl_2 y estas sílices modificadas, al igual que se propuso con el metaloceno **RY1** (**Esquema 4**).

2.3. Sílice modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

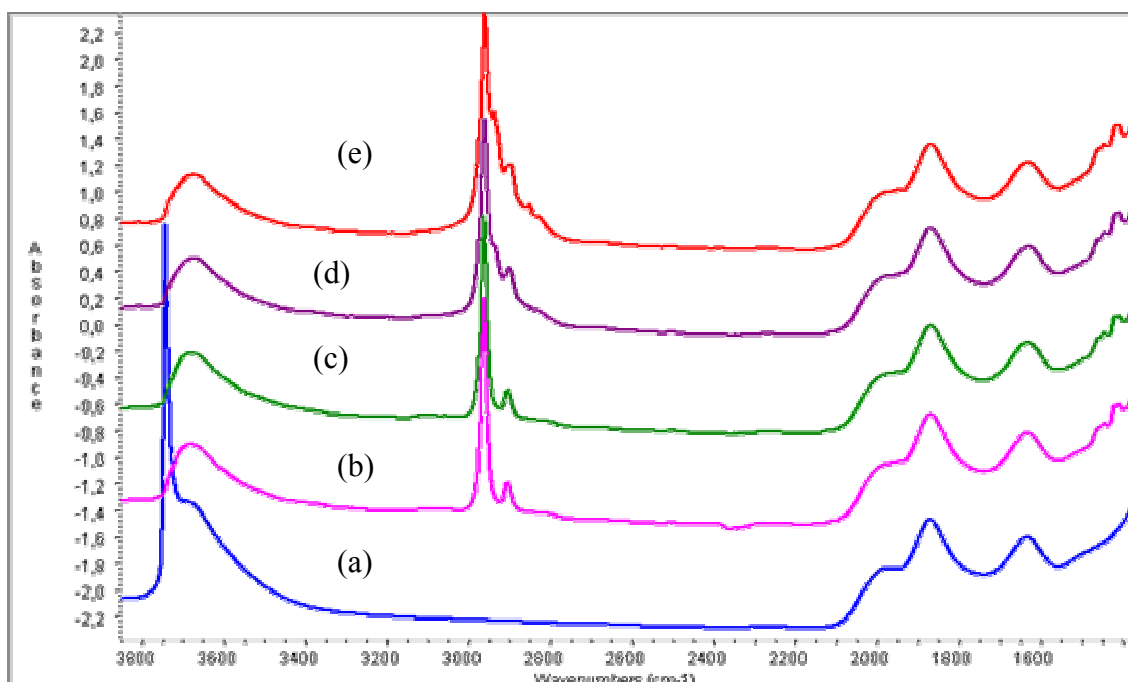


Figura 32. (a) $\text{SiO}_2(773)$. (b) Después de ser modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. (c) Después de reaccionar con un exceso de RY1 calentando a 333 K. (d) Después de la adición de MAO. (e) Después de estar en contacto con C_2H_4

Finalmente, se trató la sílice **$\text{SiO}_2(773)$** con un exceso de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. La reacción fue llevada a cabo a 393 K durante 30 horas. Tras este tiempo, en su espectro, la banda de vibración $\nu(\text{OH})$ debida a los grupos silanol aislados ya no se observaba. Además, podían observarse nuevas bandas en las regiones de 2900 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} (**Figura 32**). Apareció una banda débil a 3374 cm^{-1} que se asignó, tentativamente, a los grupos superficiales $-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$, los cuales podrían resultar de la reacción entre el $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ y los puentes siloxano de una forma similar a la reacción con amoníaco (véase el **Esquema 25** en los Antecedentes Bibliográficos). La banda ancha que aparece a 3670 cm^{-1} , asignada a los grupos silanol que no reaccionan, permanece sin cambio alguno. El sólido resultante es tratado posteriormente con **RY1** (**Figura 32(c)**),

calentado a 333 K, lavado con tolueno y secado en vacío. En este caso, en los espectros no se aprecian las señales del metaloceno anclado a la sílice. La posterior adición de MAO y el contacto con etileno dio lugar a bandas débiles de polietileno en el espectro (**Figuras 32(d-e)**). Esto indica que, a pesar de la alta sililación de la superficie de la sílice, sí se fija metaloceno sobre esta, aunque no se aprecie en el espectro FT-IR, siendo responsable esa pequeña cantidad de metaloceno de esa baja actividad observada.

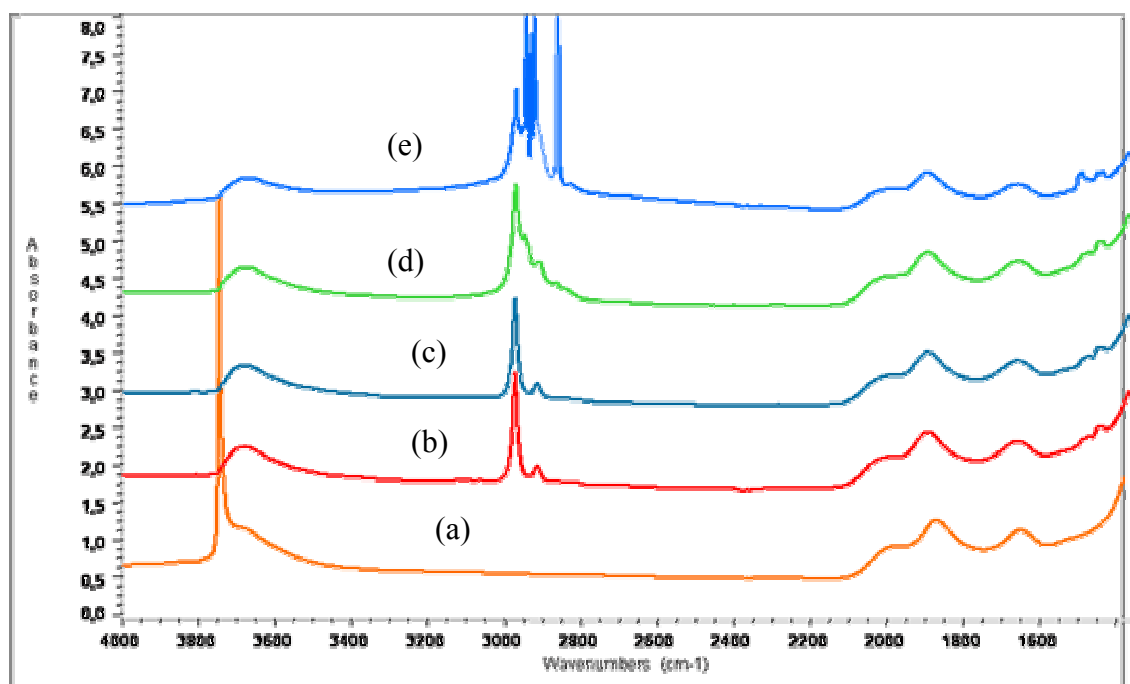


Figura 33. (a) SiO₂(773). (b) Después de ser modificada con (Me₃Si)₂NH. (c) Después de reaccionar con un exceso de Cp₂ZrCl₂ calentando a 333 K. (d) Después de la adición de MAO. (e) Después de estar en contacto con C₂H₄

Cuando sobre esta sílice modificada se fijó el metaloceno Cp₂ZrCl₂ (**Figura 33**) tampoco mostró su espectro un cambio apreciable en las señales del metaloceno anclado a la sílice. La posterior adición de MAO y el contacto con etileno dio lugar a bandas débiles de polietileno en el espectro (**Figuras 33(d-e)**), aunque más intensas que en el caso del metaloceno **RY1**, indicando que aquí también se fija metaloceno y, como en el

caso anterior, también presenta este material una baja actividad en polimerización catalítica de etileno.

2.4. Estudios de los análisis elementales de las muestras

Las diferentes reacciones de anclaje de los metallocenos **RY1** y Cp_2ZrCl_2 (**1**) fueron llevadas a cabo a mayor escala para realizar los análisis elementales de C y Zr de las especies superficiales resultantes. Los resultados promedio de varias muestras se encuentran recogidos en la **Tabla 8**.

Muestra	% Zr fijado	% C fijado
RY1.SiO₂(773)	0,90	1,88
1.SiO₂(773)	0,34	0,56
RY1.[SiO₂(773)-EtOSiMe₃]	0,76	---
1.[SiO₂(773)-EtOSiMe₃]	0,68	1,79
RY1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂O]	0,96	---
1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂O]	0,46	0,72
RY1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂NH]^a	0,23	---
1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂NH]^a	0,18	2,10
RY1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂NH]^b	0,31	---
1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂NH]^b	0,30	2,88
[SiO₂(773)-(Me₃Si)OEt]	---	1,44
[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂O]	---	0,56
[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂NH]	---	2,79

Tabla 8. Contenido de circonio y carbono en las muestras. (a) Metaloceno fijado a 333 K. (b) Metaloceno fijado a 383 K

En contraste con los resultados de la literatura^{203-205,208} referentes a los contenidos en circonio en sílices modificadas con organosilanos, nuestras muestras presentaron los contenidos más altos para algunos de los soportes modificados (**Tabla 8**). Esta situación podría indicar una reacción favorable entre el metaloceno y los grupos orgánicos de la superficie, como se describió antes, y así obtener una mejor fijación del metaloceno en estas sílices modificadas. En los casos divulgados en la literatura, se alcanzaron altos niveles de sililación en la superficie, haciendo que ésta no sea apropiada para reaccionar con el metaloceno. En nuestros ejemplos, sin embargo, se obtiene una leve modificación de la superficie de la sílice cuando se usaron los éteres de silicio, haciendo posible el que tengan lugar las interacciones entre las moléculas del metaloceno y los grupos orgánicos de la superficie. Se obtuvo un valor del 0,53% C en la **SiO₂(773)** cuando fue modificada con (Me₃Si)₂O. Tras la adición del complejo Cp₂ZrCl₂, se obtuvieron unos valores de 0,72% C y 0,46% Zr de los correspondientes análisis elementales. Hay que observar que, para un valor del 0,46% Zr en Cp₂ZrCl₂, se calcula un nivel del 0,60% C aportado por el metaloceno. El valor experimental cercano encontrado nos permite proponer que prácticamente todo el carbono en la muestra puede ser asignado al metaloceno anclado, lo cual significa que los grupos SiMe₃ previamente unidos a la superficie han sido eliminados en la reacción anterior, una situación consistente con el espectro IR (**Figura 30, Esquema 4**). Sin embargo se observa que se fija una mayor cantidad de **RY1** que de Cp₂ZrCl₂. Esto puede ser debido a que el metaloceno **RY1** se fija también por reacción con los grupos silanol aislados, ya que se han agotado los grupos siloxano por el organosilano. Se obtuvieron resultados similares para la muestra modificada con EtOSiMe₃ (**Tabla 8**). En contraste, cuando se usó (Me₃Si)₂NH, el cual da una extensa superficie sililada, se encontró un valor de sólo un 0,18% Zr para el Cp₂ZrCl₂ y del 0,23% para el **RY1**, en el material correspondiente, un resultado similar al encontrado previamente en la literatura con clorosilanos.¹⁸⁰ Los metalocenos anclados se prepararon igualmente a una temperatura mayor, 383 K, en una sílice modificada con (Me₃Si)₂NH y, en este caso, se obtuvo un valor entorno al 0,3% Zr en la muestra para ambos metalocenos. Esto indica que la reacción que tiene lugar con los grupos -SiMe₃ de la superficie tiene una barrera cinética tal como, por ejemplo, el efecto estérico de los grupos vecinos -SiMe₃. Además, el valor del análisis elemental de carbono de Cp₂ZrCl₂ mostró únicamente un incremento de un 10% (se obtuvo un valor de 2,88% C) después de la reacción entre la sílice modificada con (Me₃Si)₂NH y el metaloceno a 383 K (se esperaba un valor de 3,01% C para un valor de 0,30% Zr). Estos resultados indican que

cierta proporción de los grupos SiMe_3 de la superficie se han eliminado en la reacción. Para eliminar la posibilidad de una condensación entre los grupos SiOSiMe_3 adyacentes, se ha calentado la muestra modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ a 383 K en ausencia del metaloceno pero en las mismas condiciones que en la reacción de anclaje. La muestra final que así se obtenía no presentó ningún cambio en el valor del %C, indicando que la reacción no ocurre sin la presencia de metaloceno. La reacción entre la sílice altamente sililada y el metaloceno Cp_2ZrCl_2 fue seguida por FT-IR y se observó una disminución en la intensidad de la banda de los $-\text{SiMe}_3$ a 2900 cm^{-1} tras el contacto con un exceso del metaloceno y calentando a 383 K durante 2 horas (**Figura 34**).

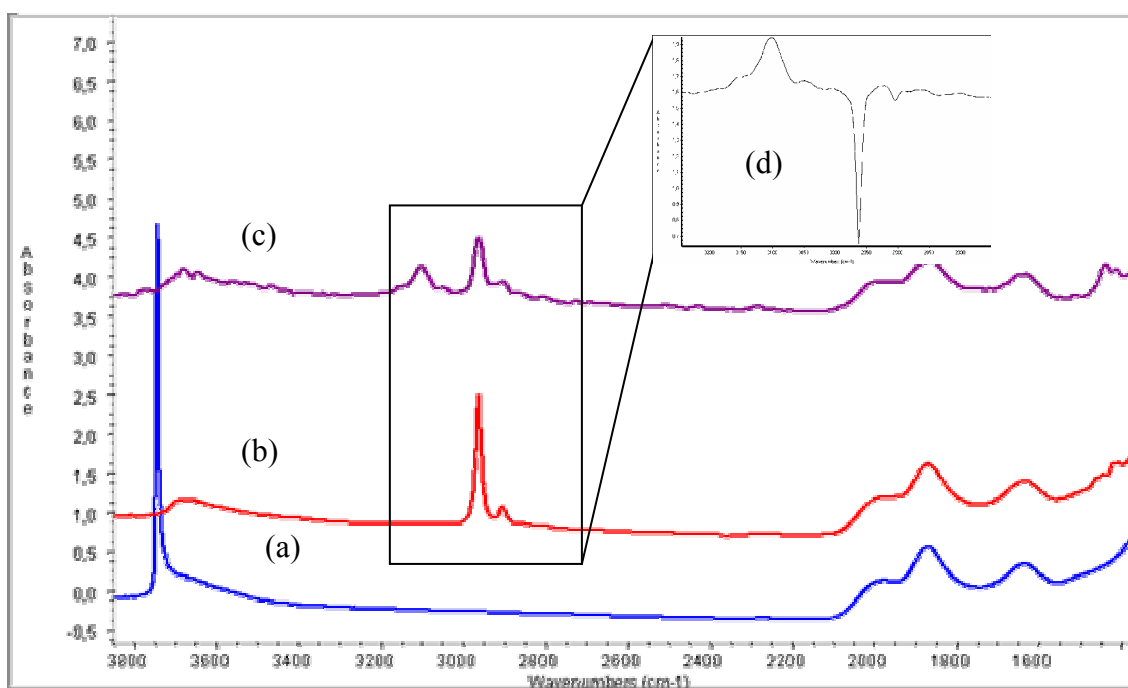


Figura 34. (a) $\text{SiO}_2(773)$. (b) Después de ser modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. (c) Después de estar en contacto con un exceso de 1 y calentando a 383 K. (d) Espectro diferencia (c) – (b).

Blitz y colaboradores¹³³ publicaron una reacción similar entre Cp_2ZrCl_2 y una sílice totalmente sililada. En este caso, la reacción entre el metaloceno y la superficie de la sílice modificada fue realizada a temperatura ambiente durante sólo 2 horas. En este

caso, sólo una pequeña cantidad (0,03% Zr) del metaloceno se había anclado. Estos autores llegaron a la conclusión que algo, aunque poco, del metaloceno reacciona con los silanoles típicamente no reactivos de la sílice, aunque no se describieron evidencias espectroscópicas. En nuestro caso (**Figura 34**), tras el contacto con un exceso de metaloceno y un calentamiento a 383 K, el espectro de IR no muestra una modificación significativa en la banda de estos grupos silanol (alrededor de 3700 cm^{-1}), incluso cuando las bandas asignadas al metaloceno anclado son significativas.

2.5. Estudios de la eliminación de ClSiMe_3

Se ha estudiado la reacción entre Cp_2ZrCl_2 (**1**) y los grupos $-\text{SiMe}_3$ de las sílices modificadas, en un intento de obtener más información sobre la posible eliminación de ClSiMe_3 . Para ello, se ha realizado la reacción entre una sílice totalmente sililada y una disolución en tolueno deuterado de Cp_2ZrCl_2 en un tubo de RMN. Debido a que no posee grupos $-\text{SiMe}_3$ que interfieran en la señal observada se prefiere este metaloceno al **RY1**. Tras unos minutos a temperatura ambiente, sólo se observó la señal correspondiente al Cp_2ZrCl_2 en el espectro de ^1H -RMN ($\delta = 5,86\text{ ppm}$). La mezcla fue calentada a 383 K durante 16 horas y se realizó el espectro ^1H -RMN (**Figura 35**). El espectro mostraba dos señales anchas (debido a la no homogeneidad de la suspensión), que son asignadas a ClSiMe_3 ($\delta = 0,19\text{ ppm}$) y su producto de hidrólisis $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ($\delta = 0,11\text{ ppm}$). Este resultado confirma que se produce la reacción entre el complejo Cp_2ZrCl_2 y los grupos $-\text{SiMe}_3$ de la sílice funcionalizada. Proponemos un tipo de comportamiento similar para los otros soportes (aunque la baja concentración de grupos orgánicos en las otras sílices sililadas no permite obtener resultados claros por estudios similares de RMN).

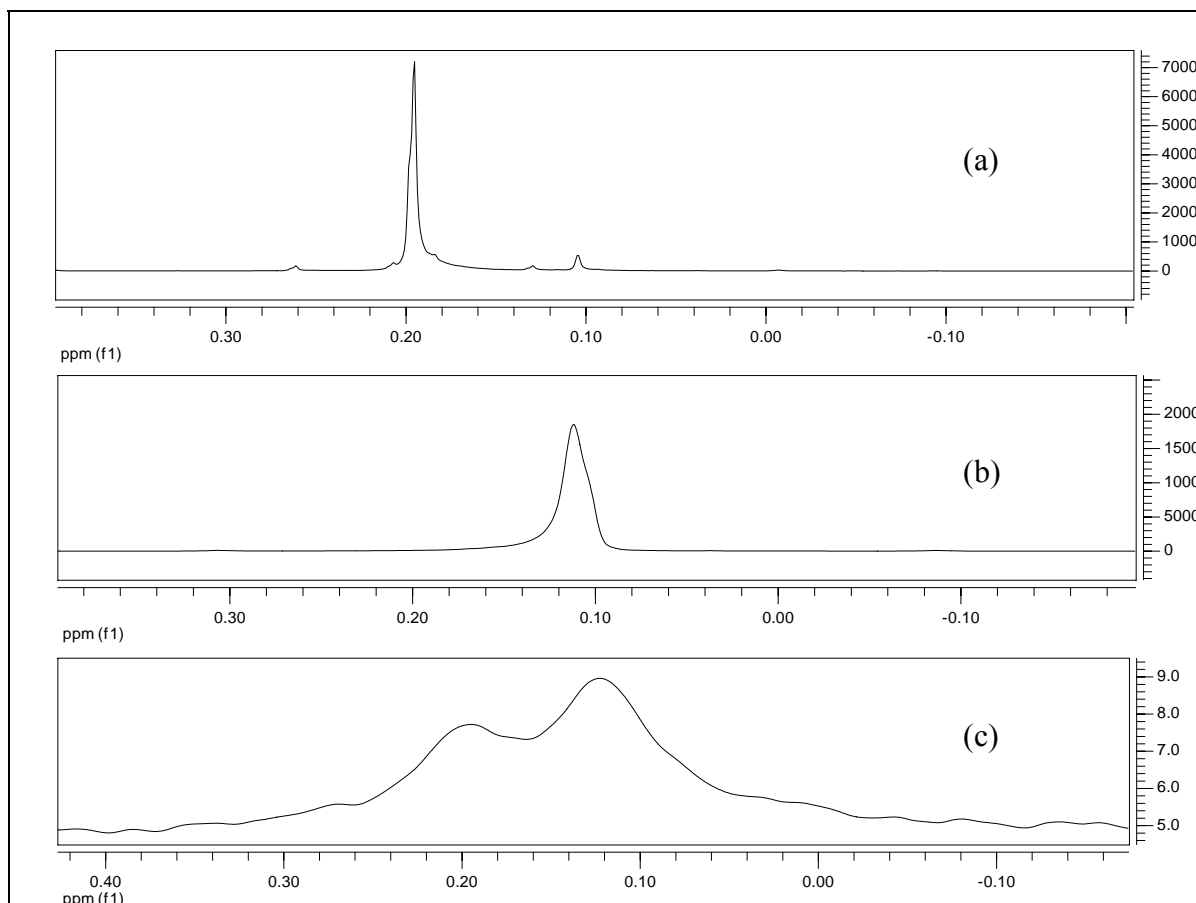


Figura 35. (a) Espectro ^1H -RMN del ClSiMe_3 en tolueno deuterado. (b) Espectro ^1H -RMN de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ en tolueno deuterado. (c) Espectro ^1H -RMN de los productos solubles de la reacción entre 1 y la sílice modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, en tolueno deuterado.

2.6. Ensayos de polimerización

Se ha probado la actividad catalítica en la polimerización de etileno para ambos metallocenos soportados en el soporte sin modificar y en las sílices modificadas para obtener un 1% Zr teórico. Los resultados encontrados cuando se usó MAO, en una relación Al/Zr de 100, como cocatalizador, se recogen en la **Tabla 9**. De acuerdo con las especies superficiales descritas, se observó una mayor actividad para el metalloceno **RY1** sobre la sílice modificada con EtOSiMe_3 debido, probablemente, a una mejor separación de las especies activas y a una mayor dispersión del metalloceno en la sílice.

De igual modo se observa lo mismo para el sistema **1** sobre sílice modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, siendo peor para **RY1** debido probablemente a la alta concentración de metaloceno. Estos resultados son muy similares a los que se encontraron en estudios previos,^{134,254} incluso cuando las especies preparadas por nosotros fueron activadas con una baja relación Al/Zr de 100. En contraste, cuando el catalizador provenía de la sílice modificada con $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ con el metaloceno fijado en iguales condiciones sólo se obtuvieron trazas de polietileno, como se demostró por los experimentos de IR (**Figura 32**).

Catalizador	% Zr	Actividad (Kg PE /mol Zr·h ⁻¹)
RY1.SiO₂(773)	0,90	320
1.SiO₂(773)	0,35	trazas
1.SiO₂(773)^a	0,35	455
RY1.[SiO₂(773)-EtOSiMe₃]	0,76	564
1.[SiO₂(773)-EtOSiMe₃]	0,68	441
RY1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂O]	0,96	253
1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂O]	0,46	620
RY1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂NH]	0,23	trazas
1.[SiO₂(773)-(Me₃Si)₂NH]	0,18	trazas

Tabla 9. Actividad catalítica en polimerización de etileno para diferentes sistemas de RY1 y Cp₂ZrCl₂ en sílices no modificadas y modificadas. (a) Relación Al/Zr de

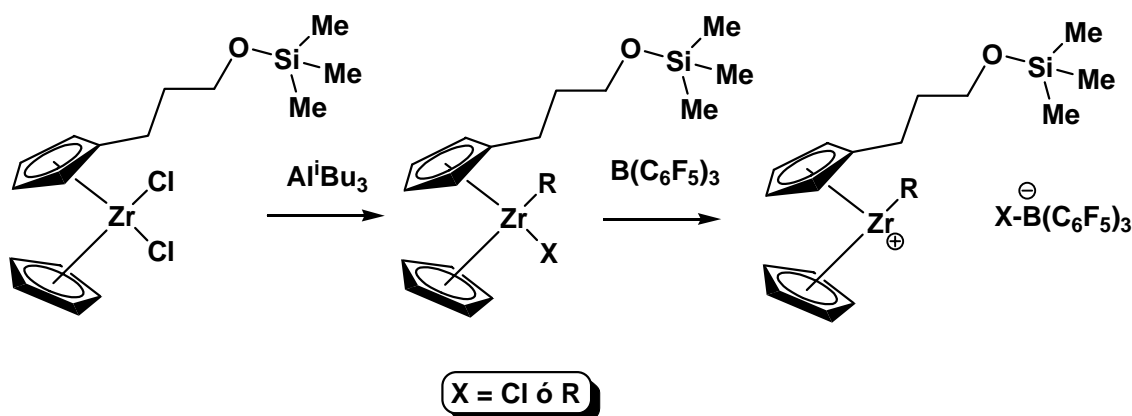
3. Derivados de boro como cocatalizadores

Previamente, en los Antecedentes Bibliográficos, se ha comentado que se usan boranos y boratos como sustituyentes del MAO, buscando obtener un cocatalizador mejor, más seguro y más barato. Para utilizar estos derivados de boro como cocatalizadores es necesario partir de las especies metaloceno dialquilo o utilizar un agente alquilante partiendo de la forma dicloruro de los metalocenos. En nuestro caso partiremos de estas formas para los complejos **RY1** y Cp_2ZrCl_2 (**1**), sobre los que utilizaremos TIBA como agente alquilante y como cocatalizador $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ó $[\text{HNM}_{\text{e}_2}\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**BrN**).

3.1. Uso de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ como cocatalizador

El estudio de la activación de los metalocenos con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ se ha realizado empezando por un estudio por espectroscopía ultravioleta-visible, de la activación en disolución de **RY1** alquilado con TIBA y activado con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**Esquema 5**). Se podrá observar así cuando se producen cambios apreciables en el espectro que nos ayuden a elegir las concentraciones necesarias del agente alquilante y del cocatalizador para tener las especies activas en polimerización. Partiendo de los resultados que se obtengan de este estudio se procederá a estudiar la actividad catalítica en polimerización de etileno del catalizador así obtenido.

En la **Figura 36** se puede ver como evoluciona la señal del complejo **RY1** al adicionar TIBA en cantidades crecientes. Se observa como aparece una señal a 280 nm, debido a la formación de la especie monoalquilo hasta una relación Al/Zr de 100. Conforme aumenta la cantidad de TIBA se observa que aumenta la señal y que se desplaza ligeramente a longitudes de onda mayores, probablemente debido al solapamiento de la banda asignada al TIBA que queda sin reaccionar. Por ello, se decidió realizar las reacciones con una relación Al/Zr de 250, donde todo el metaloceno habrá sido alquilado por el TIBA.

Esquema 5. Activación de **RY1** con TIBA y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Partiendo del complejo **RY1** alquilado con TIBA en una relación Al/Zr de 250 se procede a estudiar la formación de las posibles especies catiónicas adicionando $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**Figura 37**). Cuando se adiciona el borano en una relación B/Zr de 10 no se observa cambio importante en el espectro. Cuando esta relación se aumenta hasta 50 el único cambio es la aparición de la señal correspondiente a la contribución del borano (**Figura 37**) pero, cuando se deja reaccionar, con el tiempo, se observa la aparición de una señal a 374 nm que podría ser debida a la formación de especies catiónicas. Se observa que esta señal no cambia tras 3 horas de reacción, tiempo suficiente para que todas la especies alquilo hayan dado lugar a las especies catiónicas. También se puede observar que el espectro obtenido es distinto del que se obtiene activando con MAO, cuyo máximo de absorción aparece a 326 nm (**Figura 16**).

Basándonos en estos datos espectroscópicos de activación del metaloceno, resumidos en la **Figura 38**, se llevaron a cabo los correspondientes estudios de polimerización.

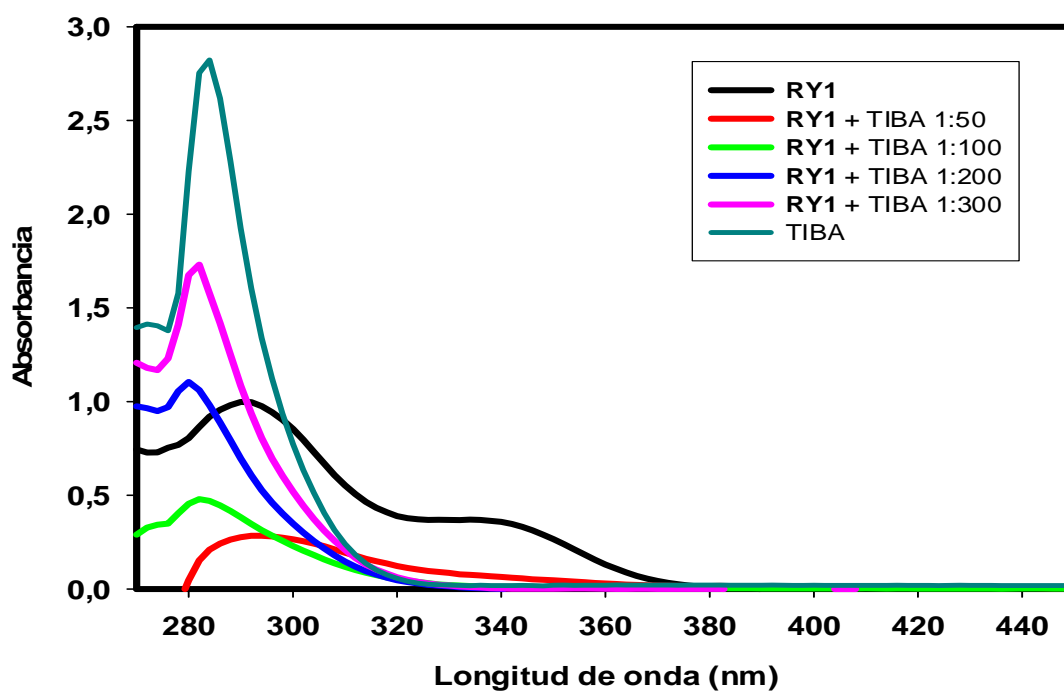
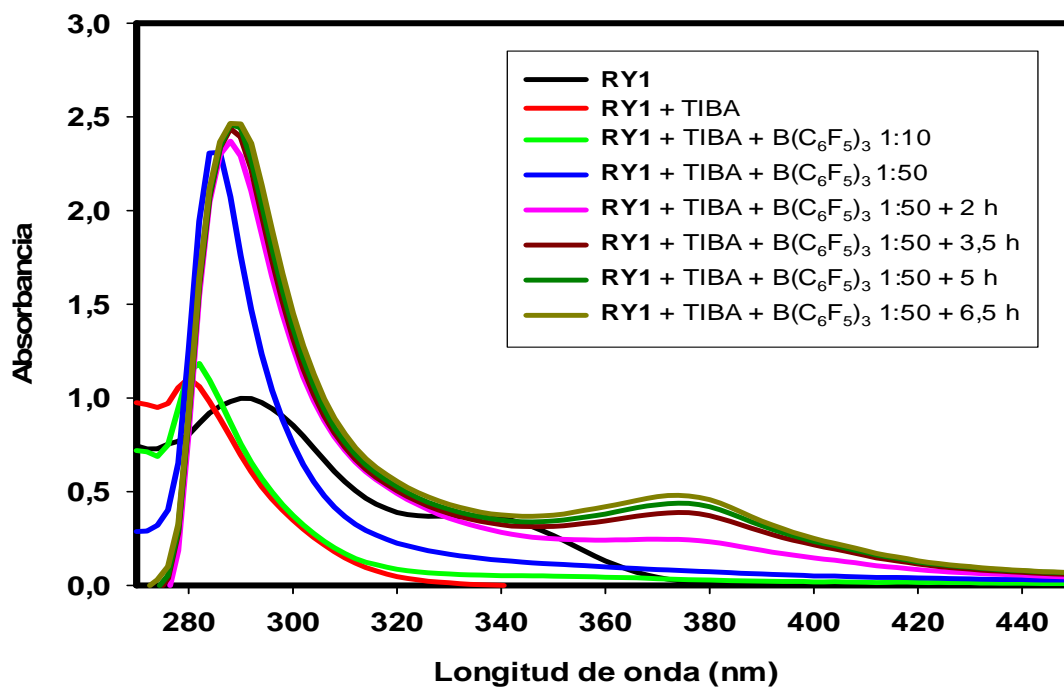


Figura 36. Espectros UV-Vis de RY1 + TIBA


 Figura 37. Espectros UV-Vis de RY1 + TIBA + $B(C_6F_5)_3$. La relación Al/Zr = 250

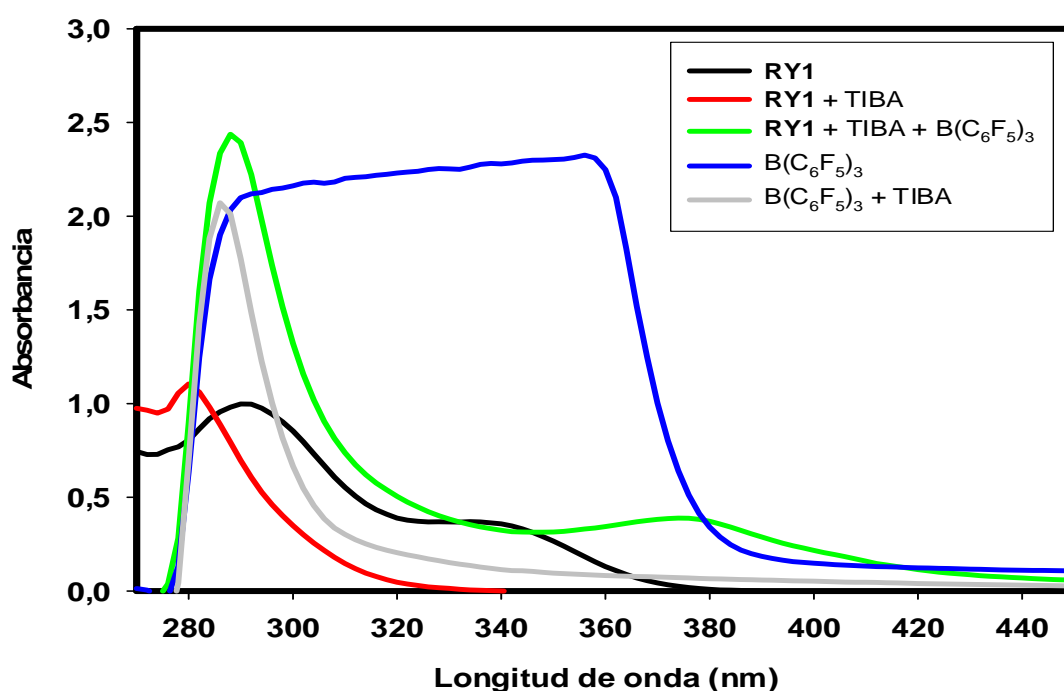


Figura 38. Espectros UV-Vis de RY1 + TIBA + B(C₆F₅)₃. La relación Al/Zr = 250; la relación B/Zr = 50

Para ello se partió de $1 \cdot 10^{-5}$ moles de **RY1**. Este fue alquilado con TIBA con una relación Al/Zr de 250 ó de 1000 durante 10 minutos a temperatura ambiente. Se dejó reaccionar con el borano con una relación B/Zr de 50 durante 4 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó el resto de tolueno hasta obtener un volumen final de 250 mL y no se adicionó más TIBA a modo de “scavenger” ya que este es un reactivo de la reacción para la formación de las especies activas. La reacción de polimerización se llevó a cabo durante 30 minutos, con una presión de 1,5 bar y a distintas temperaturas (313 y 343 K) (**Tabla 10**). En ningún caso se observó la formación de polietileno. La explicación de la inactividad del metalloceno activado por este método se puede encontrar en la interacción del átomo de oxígeno de la cadena con el centro activo, dando lugar a la formación de especies inactivas, ya que, al contrario de lo que podía ocurrir con el MAO (**Figura 19**), el átomo de oxígeno presente en este metalloceno no debe coordinarse a un centro de boro en una interacción σ -dadora haciendo que se obtenga de este modo una especie activa en polimerización. Por otro lado, el tiempo necesario para que se forme la especie activa tras adicionar el borano

puede favorecer también el que tengan lugar reacciones de desactivación del catalizador por la formación, por ejemplo, de especies bimetálicas inactivas.

Alquilación Al/Zr (TIBA)	Activación B/Zr (B(C ₆ F ₅) ₃)	T ^a polimerización (K)	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)
250	50	313	---
250	50	343	---
1000	50	343	---
1000 + 100 MAO	50	343	130

Tabla 10. Estudio de la actividad catalítica del metalloceno RY1 activado con TIBA + B(C₆F₅)₃

Cuando se realizó la activación del metalloceno alquilando con TIBA en una relación Al/Zr de 1000 y, posteriormente, se adicionó MAO, antes de la reacción con el borano, en una relación Al/Zr de 100, sí se obtuvo un catalizador activo. Como se vió en los estudios UV-Vis (**Figura 16**), esta relación de MAO por si sola no es capaz de formar la especie catiónica, pero tal vez, al adicionarlo tras el TIBA, que da lugar a la alquilación, sí se obtengan especies activas. Por otro lado, este MAO podría participar en la posterior recuperación del catalizador cuando se desactive por la formación de especies bimetálicas.

Viendo que en fase homogénea no se obtienen buenos resultados se ha probado a hacer también este estudio en fase heterogénea, donde se evita la desactivación del catalizador por actuación del oxígeno al estar fijado a la superficie de la sílice, y por interacciones bimoleculares al ser éstas más difíciles ya que se encuentra soportado. Para ello partimos del complejo soportado **RY1.SiO₂(773)** con un 0,3% Zr, preparado con núcleo magnético. En un reactor de 1 L con 300 mg de catalizador soportado, en suspensión de 10 mL de tolueno, se le adicionó el alquilante (TIBA) y el activante

($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) con distintas concentraciones, tiempos de reacción y distintos ordenes de adición a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó tolueno hasta un volumen final de 250 mL y se llevó a cabo la reacción de polimerización a 1,5 bar de presión y a distintas temperaturas durante 30 minutos (**Tabla 11**). En ningún caso se observó una actividad comparable a la obtenida utilizando únicamente MAO.

En un caso, se sustituyó el borano por MAO. En este caso se buscó una relación Al/Zr final de 300, siendo la relación $\text{Al}_{\text{TIBA}}/\text{Al}_{\text{MAO}}$ de 9/1. En este caso, el catalizador así activado tampoco presentó actividad catalítica. De este estudio se llega a la conclusión de que este borano no da lugar a una especie catalíticamente activa comparable a la obtenida con el MAO, utilizando TIBA como agente alquilante, tanto en catálisis homogénea como heterogénea.

Alquilación Al/Zr (TIBA)	t reacción (min)	Activación B/Zr ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)	t reacción (min)	T ^a polimerización (K)	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)
1	30	1	10	343	---
300	5	50	5	313	trazas
300 ^a	5	50 ^a	5	313	trazas
250	60	50	10	343	---
250	5	50	180	343	trazas
270	5	30 ^b	5	313	---
100 ^c			30	343	486,5

Tabla 11. Estudio de la actividad catalítica de $\text{RY1.SiO}_2(773)$ activado con TIBA + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. (a) Primero se adicionó el borano y luego el TIBA. (b) La activación se realizó con MAO en lugar del borano. (c) Sólo se usó MAO

3.2. Uso de $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ como cocatalizador

También se ha utilizado un borato de anilinio como sustituyente del MAO. En nuestro caso se ha utilizado el compuesto $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**BrN**). En un trabajo previo²⁶⁴ se usaban 2 μmol del complejo Cp_2ZrCl_2 en tolueno y se hacía reaccionar con 1 mmol de TIBA ($\text{Al/Zr} = 500$) durante 5 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se le adicionaba el borato **BrN** en una relación B/Zr de 1 y se realizaba la reacción de polimerización, a una presión de etileno de 1,4 atmósferas y calentando a 313 K. La actividad que obtenida fue de 168 Kg PE/mol Zr·h. Se propuso que la baja actividad mostrada era debida a la formación de compuestos bimoleculares, o a que, en presencia de TIBA, las especies metalloceno catiónicas activas se transforman en especies inactivas.^{265,266}

Al realizar esta reacción en nuestras condiciones (6 μmol , 343 K, 1,5 bar de etileno, 250 mL tolueno, agitación con núcleo magnético) se obtuvo una actividad mayor que la mostrada en el trabajo indicado, con un valor de 386 Kg PE/mol Zr·h. Cuando el mismo experimento se realizó con el complejo **RY1** sólo se obtuvieron trazas de polietileno (**Tabla 12**). Al igual que con el borano estudiado anteriormente se puede pensar en la formación de especies inactivas por la interacción del átomo de oxígeno de la cadena presente en este metalloceno, así como la formación de especies bimetalicas, que dan lugar a un catalizador sin apenas actividad en polimerización de etileno en condiciones homogéneas.

Metaloceno	Alquilación Al/Zr (TIBA)	Activación B/Zr (BrN)	T ^a polimerización (K)	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)
Cp_2ZrCl_2 ²⁶⁴	500	1	313	168
Cp_2ZrCl_2	500	1	343	386
RY1	500	1	343	trazas

Tabla 12. Estudio de la actividad catalítica de RY1 y Cp_2ZrCl_2 en homogénea activado con TIBA + BrN

En el estudio UV-Vis (**Figura 39**) de la activación del metaloceno Cp_2ZrCl_2 con este borato **BrN** se muestra como aparece una banda a 372 nm que puede asignarse a la especie catiónica activa en polimerización. La aparición de esta banda no es instantánea, si no que necesita un pequeño tiempo para que tenga lugar la reacción de activación de la especie dialquilo. Al realizar el mismo estudio con **RY1** (**Figura 40**) también se observa la aparición de una banda a 378 nm, similar a la obtenida con el borano $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (374 nm).

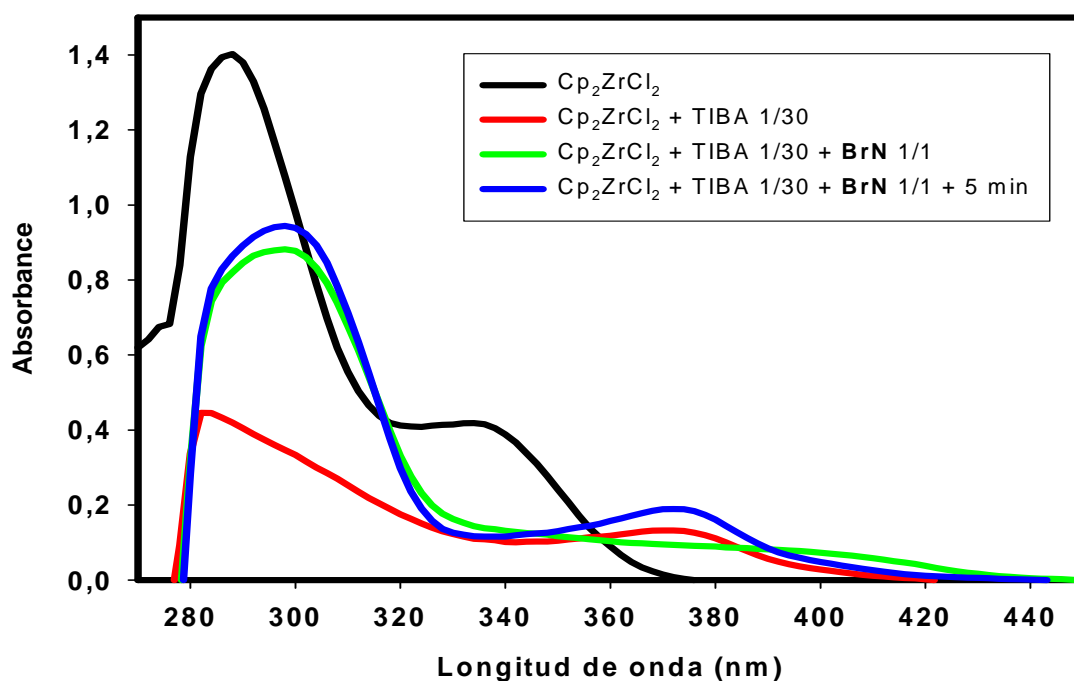


Figura 39. Estudio UV-Vis de la activación de Cp_2ZrCl_2 con TIBA + **BrN**

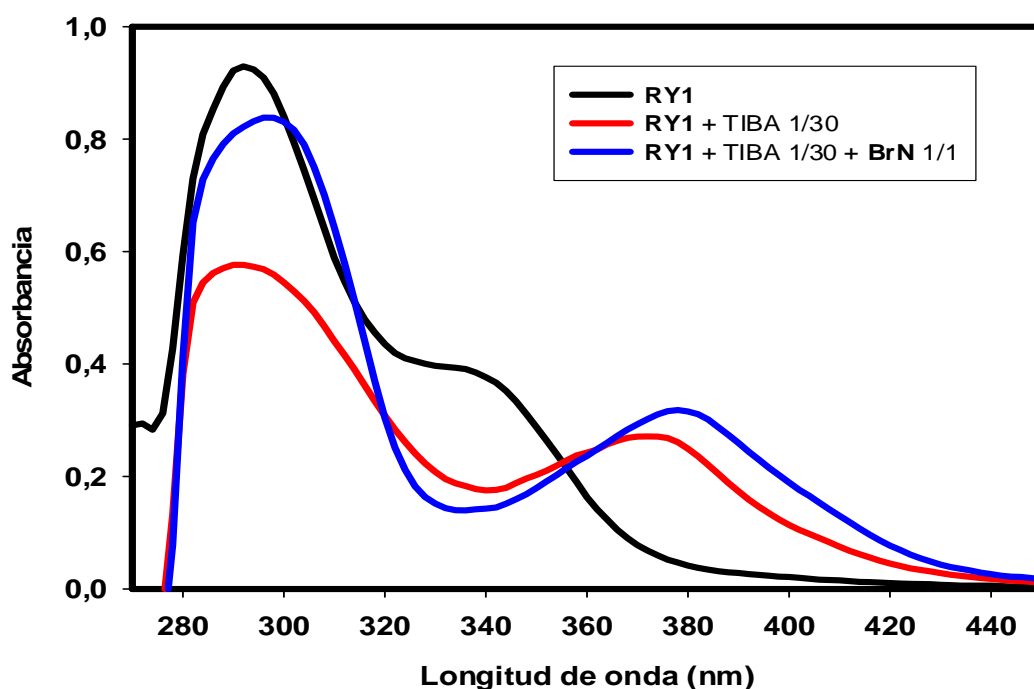


Figura 40. Estudio UV-Vis de la activación de RY1 con TIBA + BrN

Tras observar que, en nuestras condiciones de reacción, se obtienen especies activas en polimerización al menos para el Cp_2ZrCl_2 , hemos probado a utilizar este mismo método para los catalizadores soportados. Así, partimos de una suspensión en 10 mL de tolueno de 300 mg de **RY1.SiO₂(773)** y **1.SiO₂(773)**, con un contenido del 0,3% Zr. Sobre estos se ha adicionado TIBA en una relación Al/Zr de 500, al igual que en fase homogénea, y se ha agitado a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, se ha adicionado una disolución de **BrN** en una relación B/Zr de 1. Tras 30 minutos de reacción se adicionó tolueno hasta un volumen final de 100 mL para llevar a cabo la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 30 minutos a una temperatura de 343 K, con una presión de 1,5 bar. Aquí se puede observar que tanto el metaloceno **RY1** fijado sobre la sílice como **1.SiO₂(773)**, muestran una actividad similar (Tabla 13). Sin embargo, la actividad mostrada no supera a la del catalizador **RY1.SiO₂(773)** activado con MAO en una relación Al/Zr de 100 en las mismas condiciones de polimerización.

Metaloceno	Alquilación Al/Zr (TIBA)	Activación B/Zr (BrN)	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)
1.SiO₂(773)	500	1	200
RY1.SiO₂(773)	500	1	220
RY1.SiO₂(773)	MAO Al/Zr = 100		247

Tabla 13. Estudio de la actividad catalítica de RY1.SiO₂(773) y 1.SiO₂(773) activado con TIBA + BrN

En el estudio UV-Vis realizado a **RY1.SiO₂(773)** activado con **BrN** se puede observar como la señal del complejo anclado (287 nm) se desplaza hacia la derecha, dando una banda a 296 nm debido a la formación de la especie activa sobre el soporte (**Figura 41**), al igual que ocurría con el metaloceno soportado activado con MAO (**Figura 14**).

El estudio realizado por espectroscopía infrarroja no nos muestra la misma información que la espectroscopía UV-Vis debido a la saturación de las señales tras la adición del TIBA. Aunque, por otro lado, se puede observar en la **Figura 42(c)** que el TIBA, al igual que ocurría con el MAO, reacciona con los grupos silanol aislados de la sílice eliminando la señal aguda debida a estos.

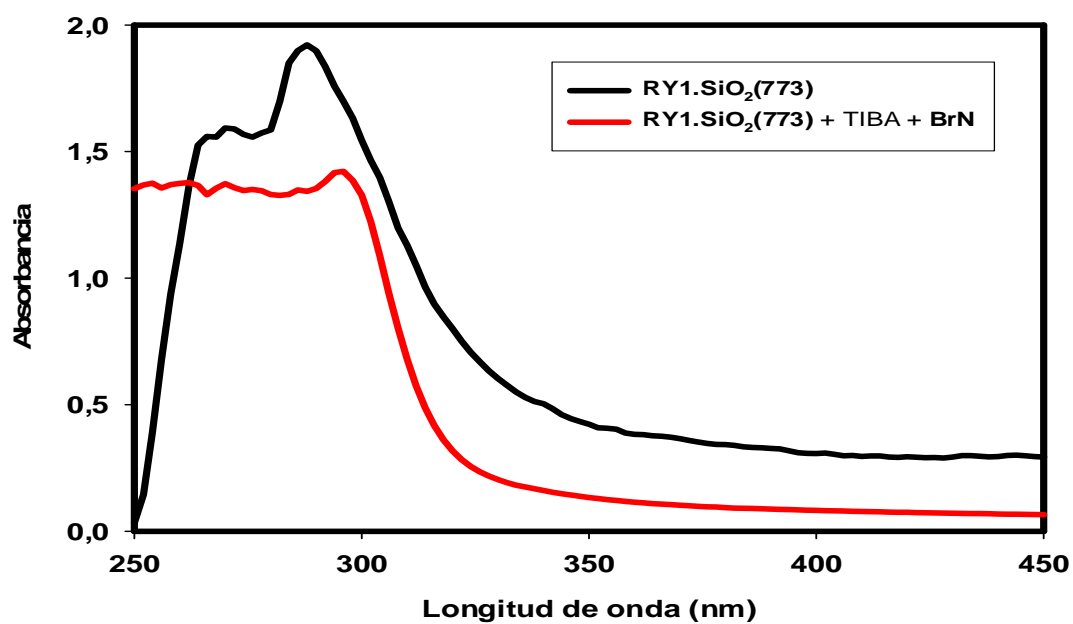


Figura 41. Estudio UV-Vis de RY1.SiO₂(773) activado con BrN

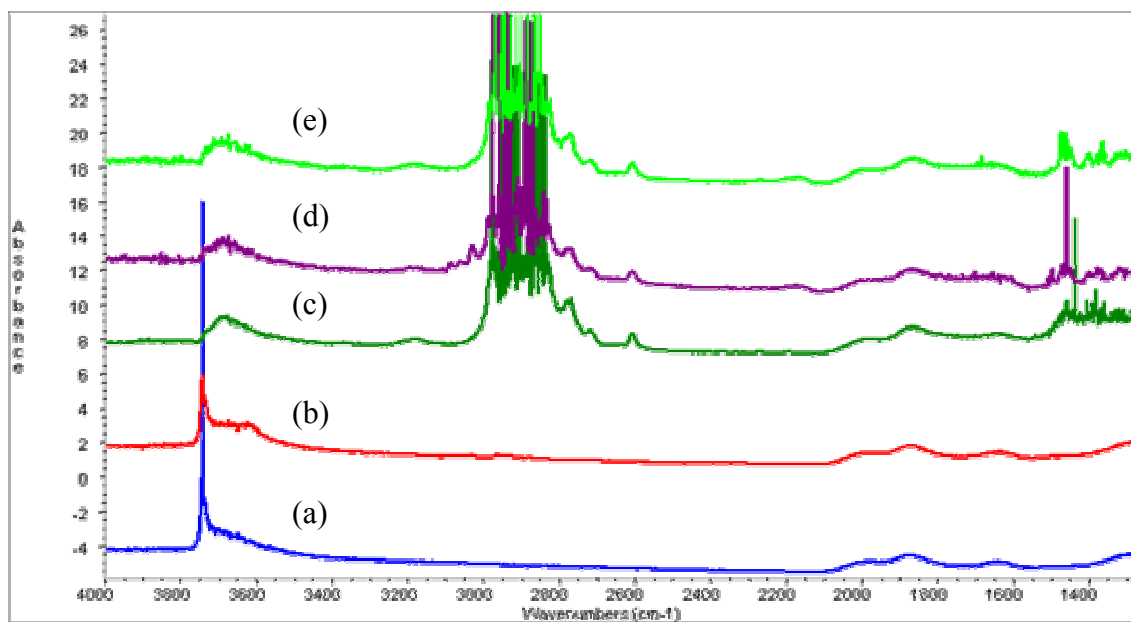


Figura 42 (a) SiO₂(773), (b) Después de anclar RY1, (c) Después de la adición de TIBA, (d) Después de la adición de BrN (e) Tras el contacto con etileno

4. Sílice modificada con MAO

Tras haber estudiado al metalloceno fijado a la superficie de la sílice mediante la ruta de la impregnación directa sobre la sílice y sílices modificadas, y el uso de otros cocatalizadores distintos al MAO, se ha estudiado otra ruta de fijación del metalloceno, la fijación a la sílice modificada previamente con MAO, usado como cocatalizador.

En un principio, se ha realizado un estudio previo para ver el efecto de la temperatura de deshidratación de la sílice sobre la fijación del MAO en su superficie. Como se ha visto en los Antecedentes Bibliográficos, en función de la temperatura con la que se ha tratado la sílice nos encontraremos distintas cantidades de agua y grupos silanol sobre su superficie, con los que podría reaccionar el MAO.

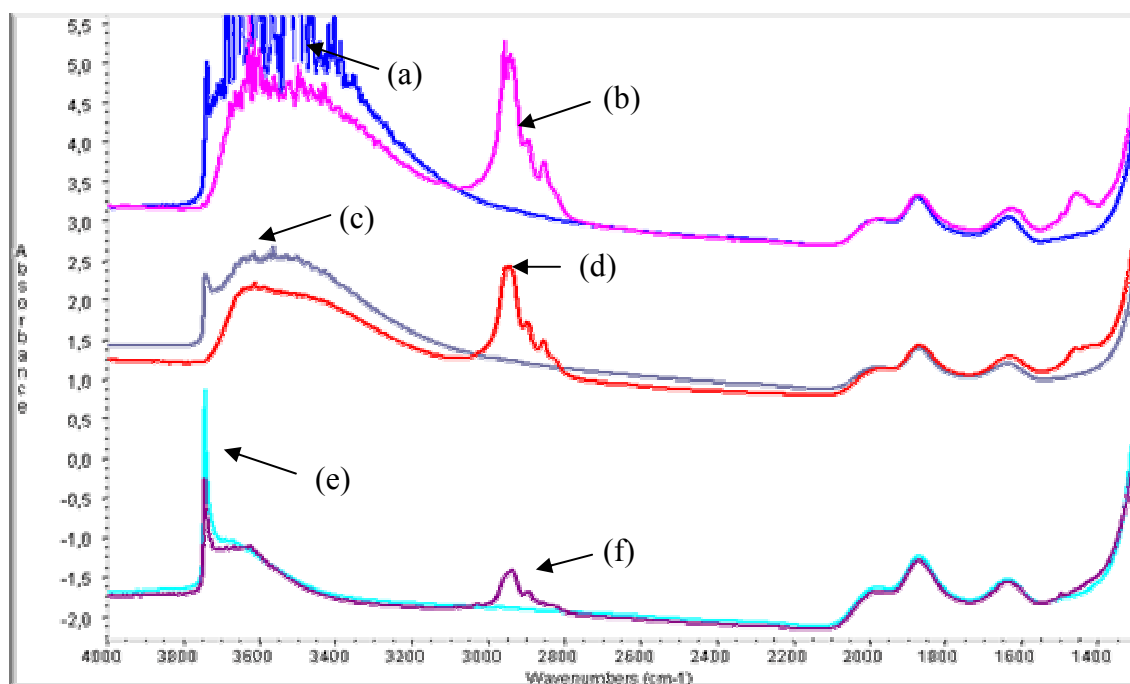


Figura 43. (a) $\text{SiO}_2(298)$, (b) $\text{MAO.SiO}_2(298)$, (c) $\text{SiO}_2(473)$, (d) $\text{MAO.SiO}_2(473)$, (e) $\text{SiO}_2(773)$, (f) $\text{MAO.SiO}_2(773)$

En el estudio infrarrojo realizado a distintas sílices deshidroxiladas a distintas temperaturas y bajo vacío durante 16 horas, tratadas con la misma cantidad de MAO, se puede observar como disminuyen las señales del MAO (entre 3000 y 2800 cm^{-1}) cuanto mayor es la temperatura a la que ha sido tratada la sílice, indicando que se fija menos aluminoxano conforme disminuye la cantidad de agua fisisorbida y quimisorbida y grupos silanol en la superficie de la sílice (**Figura 43**).

Se ha realizado este estudio a mayor escala para ver la cantidad de MAO y metaloceno que se fija sobre estas sílices y comparar su actividad catalítica. Para ello se han preparado tres muestras deshidroxiladas a las mismas temperaturas que en los espectros FT-IR sobre las que se adicionó 10 mL de MAO por cada gramo de sílice. La adición se realizó a 193 K y en atmósfera inerte. Se dejó agitando durante una hora a temperatura ambiente. Para eliminar todo el disolvente se mantiene bajo vacío durante 16 horas y calentando a 343 K. Sobre estas sílices así modificadas se fijó el metaloceno **RY1** para obtener un 0,3% Zr teórico sobre el sólido final. Tras poner la sílice modificada en suspensión con 10 mL de tolueno fresco, se adiciona una disolución de **RY1** y se calienta a 333 K durante 6 horas con agitación. Tras filtrar y lavar con abundante tolueno, se deja secar el sólido resultante a vacío durante 16 horas, a temperatura ambiente. Los productos sólidos así obtenidos presentan una coloración amarilla mientras que el tolueno filtrado no muestra coloración alguna.

En la **Tabla 14** se observa que, tras el lavado realizado en la fijación del metaloceno, se produce una pérdida importante de compuestos de aluminio que deben encontrarse fisisorbidos (MAO y AlMe_3), mayor cuanto mayor es la temperatura de deshidroxilación.

Las pruebas catalíticas se realizaron a partir de 300 mg de estas muestras sólidas. Se disponen en suspensión de tolueno fresco (100 mL), con 2 mL de TIBA como “scavenger” y se ponen en contacto con etileno durante 30 minutos, a 373 K con una presión de 1,5 bar, sin haber adicionado más MAO externo para la activación del catalizador.

Las actividades catalíticas mostradas tras realizar los ensayos de polimerización (**Tabla 14**) muestran la mayor actividad catalítica para la sílice tratada a 473 K. Este resultado contrasta con los encontrados por Tait y Ediaty,²⁶⁷ que observaron que las

mayores actividades catalíticas se presentaban en las sílices modificadas con MAO, tratadas a menor temperatura de calcinación, usando $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ como catalizador. La muestra tratada a 298 K, presenta prácticamente la misma cantidad de metaloceno que la muestra **RY1[SiO₂(473)/MAO]**, pero una relación Al/Zr mayor. Cabría esperar que esta presentase una mayor actividad catalítica, pero no es así, debido a que, probablemente, la mayor parte del MAO fijado a la sílice no active al metaloceno al haber reaccionado con el agua fisisorbida y quimisorbida de la sílice, transformándose en óxidos de aluminio. Ferreira y colaboradores²⁶⁸ han sugerido que el enlace Al-O es más estable cuando los oligómeros del MAO reaccionan con los grupos hidroxilo geminales. A temperaturas inferiores a 673 K, probablemente hay mucha agua quimisorbida que interacciona con el cocatalizador. Por otro lado, a temperaturas mayores a 723 K tienen lugar las reacciones de condensación de grupos silanoles, disminuyendo el número de centros activos en la superficie de la sílice donde se puede fijar el MAO.

La muestra tratada **RY1.[SiO₂(773)/MAO]** presenta prácticamente la misma cantidad de Al que la muestra de **RY1.[SiO₂(473)/MAO]**, pero un mayor contenido en Zr, presentado una menor relación Al/Zr, lo cual podría explicar su menor actividad.

Muestra	% Al antes de RY1	% Zr	% Al tras RY1	Al/Zr	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)	Actividad (g PE/g cat·h)
RY1.[SiO₂(298)/MAO]	19,7	0,25	17,5	237	316,2	8,7
RY1.[SiO₂(473)/MAO]	22,3	0,24	15,6	220	544,8	14,3
RY1.[SiO₂(773)/MAO]	22,2	0,29	15,5	181	343,9	10,9

Tabla 14. Estudio de la fijación del MAO y la actividad catalítica del RY1 soportado sobre sílices tratadas a distintas temperaturas de deshidroxilación. Se ha fijado un 0,3% Zr teórico sobre el soporte

La actividad del catalizador fijado sobre la sílice modificada con MAO, tratada a 473 K es, aproximadamente, el doble que la obtenida para **RY1.SiO₂(773)** y posteriormente activada con MAO (**Tabla 4**) aunque, por otro lado, la relación Al/Zr también era algo menor.

Al realizar el estudio UV-Vis de estas muestras en suspensión en Nujol (**Figura 44**), se puede observar que aparece una banda a 256 nm con un hombro a 290 nm para la sílice modificada con MAO. La transición en la región del ultravioleta cercano sólo puede ser atribuida a los electrones no enlazantes de los oxígenos puente, los cuales permiten la transferencia electrónica.¹⁶¹ Tras fijar el metaloceno **RY1** se observa como se desplaza la señal de 256 nm a 268 nm y aparece una nueva banda ancha centrada a 308 nm asociada a la transferencia de carga ligando-metal. La muestra **RY1.SiO₂(773)** activada posteriormente con MAO mostraba un hombro a 296 nm asignadas a las especies activas. Esto podría indicar que ahora se obtienen especies más deficientes electrónicamente y por lo tanto más activas en polimerización.

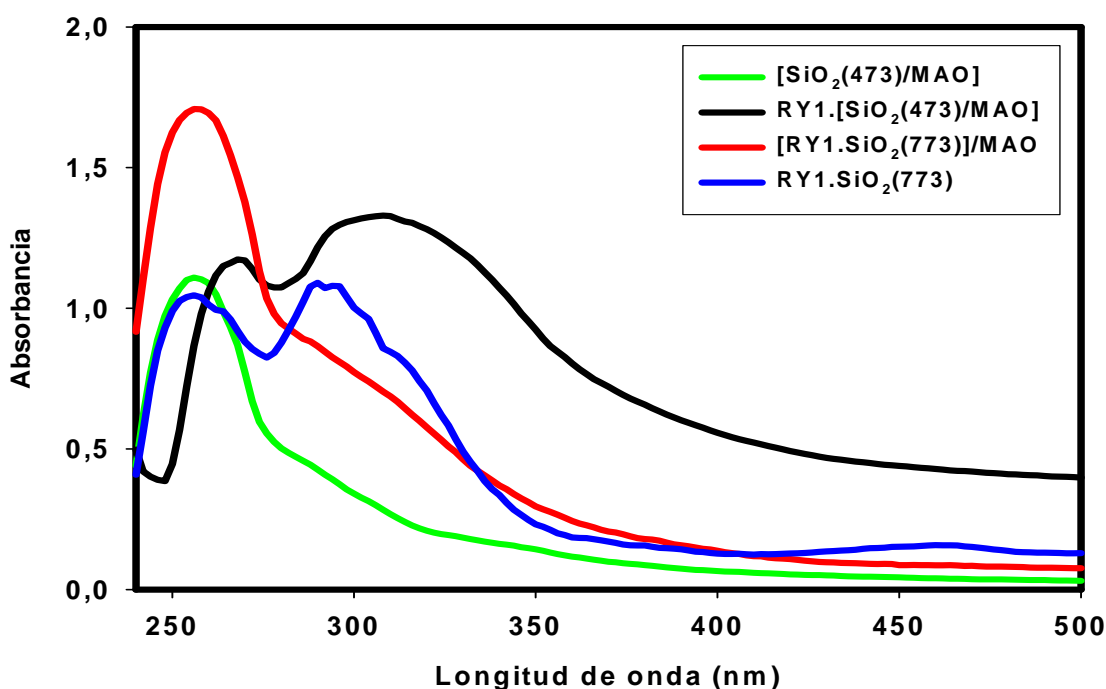


Figura 44. Estudio comparativo de los espectros UV-Vis de RY1

Al realizar el estudio por espectroscopía infrarroja (**Figura 45**) de este catalizador se observa que tras adicionar MAO a la sílice deshidroxilada a 473 K, desaparece la señal correspondiente a los grupos silanol aislados y aparecen las bandas de tensión debidas a los grupos metilo del MAO a 2940, 2901, 2856 y 2832 cm^{-1} (**Figura 45(b)**). Posteriormente, se soporta el complejo **RY1** (**Figura 45(c)**) pudiéndose observar ligeros cambios en el espectro (**Figura 45(e)**), apareciendo una señal a 2953 cm^{-1} y un aumento de la señal a 2856 cm^{-1} . Tras el contacto con el etileno (**Figura 45(d)**) se puede apreciar la aparición de las bandas correspondientes al polietileno (2970, 2850 y 1380 cm^{-1}), mostrándose así su actividad catalítica en polimerización.

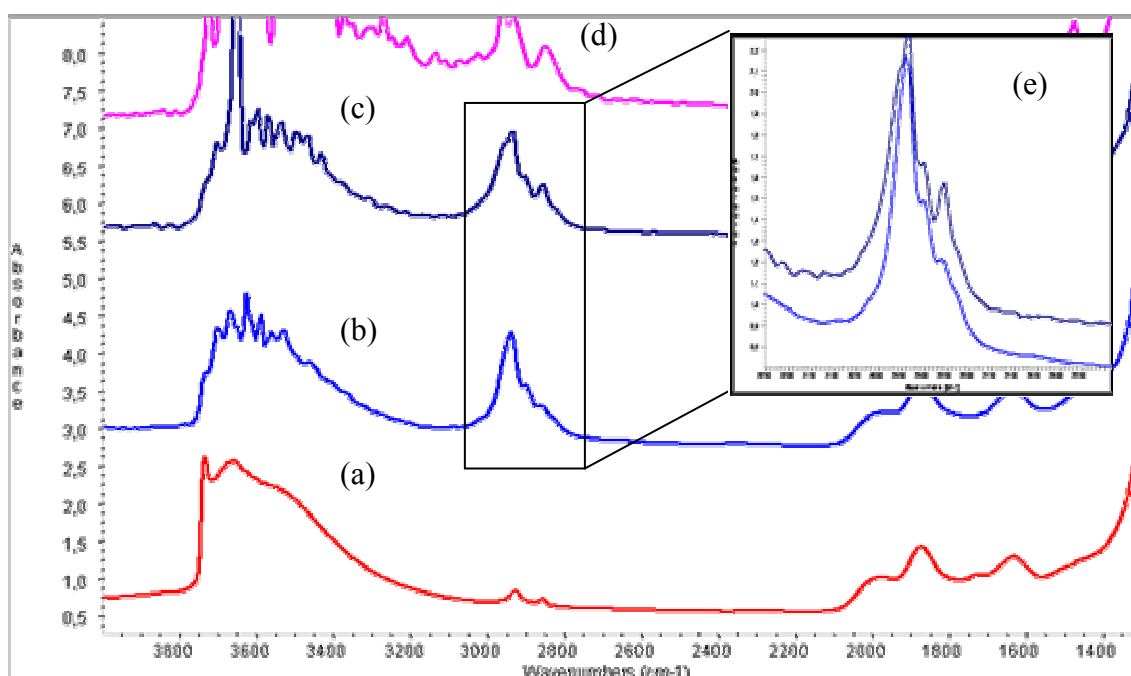


Figura 45. (a) $\text{SiO}_2(473)$, (b) tras la adición de MAO, (c) fijación de RY1, (d) tras el contacto con etileno, (e) detalle de las señales de (b) y (c)

Tras observar que se obtiene un mejor resultado a partir de una sílice deshidroxilada a 473 K, se ha realizado un estudio para ver el efecto de la concentración de metalloceno sobre la superficie de la sílice modificada con MAO y se ha comparado con el complejo Cp_2ZrCl_2 en las mismas condiciones de reacción. Así, se han preparado

cuatro muestras a partir de esta sílice modificada con MAO siguiendo el mismo procedimiento anterior. En la **Tabla 15**, se puede observar de nuevo la ventaja en el uso del complejo **RY1** frente al complejo sin sustituir.

Muestra	% Zr teórico	% Zr exp.	% Al tras fijar RY1	Al/Zr	Actividad (Kg PE/mol Zr·h)	Actividad (g PE/g cat·h)
RY1.[SiO₂(473)/MAO]	0,3	0,24	15,6	220	554,8	14,3
	1	0,77	16,0	70	232,2	19,6
1.[SiO₂(473)/MAO]	0,3	0,31	14,9	162	86,3	2,93
	1	0,64	14,9	79	109,3	7,7

Tabla 15. Estudio de la influencia de la concentración de metaloceno fijado sobre la sílice modificada con MAO

Se puede observar que este método de heterogeneización del metaloceno, desde el punto de vista de la actividad en polimerización catalítica de etileno, es más conveniente que el método de impregnación directa sobre la sílice. Esta mejora puede ser causada al formarse centros más activos al encontrarse el metaloceno con una sílice pasivada por el MAO, impidiendo reacciones con los grupos silanol que inactiven al catalizador. Por otro lado, para el metaloceno **RY1** se puede dar una estabilización de las especies activas por interacción entre el grupo O-SiMe₃ y los centros ácidos del MAO.

5. Morfología de las partículas. Estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Cuando se realiza una polimerización en fase homogénea se puede observar que las partículas de polímero que se obtienen no presentan una morfología regular ni un tamaño uniforme (**Figura 46**).

Un mayor control de la morfología final del polímero, con una estrecha distribución de tamaño de partícula y una mayor densidad, evitando el ensuciamiento del reactor, y también evitando las grandes cantidades de MAO para obtener la máxima actividad catalítica del metaloceno, es lo que ha llevado a la heterogeneización del metaloceno.

Se ha realizado un estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) para comprobar que la forma y el tamaño de las partículas del material de sílice empleado no se ve afectado por los tratamientos aplicados. Un estudio similar se ha aplicado a los polímeros que producen los catalizadores descritos previamente.

En la **Figura 47**, se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de la sílice comercial sin tratamiento previo. Se puede observar que las partículas son esféricas y el tamaño es relativamente uniforme, entre 20 y 50 μm . Su tamaño y morfología no se ven afectados cuando la muestra es tratada a 773 K y vacío para así deshidratarla (**Figura 48**), lo cual demuestra que este tratamiento no es destructivo para las partículas.

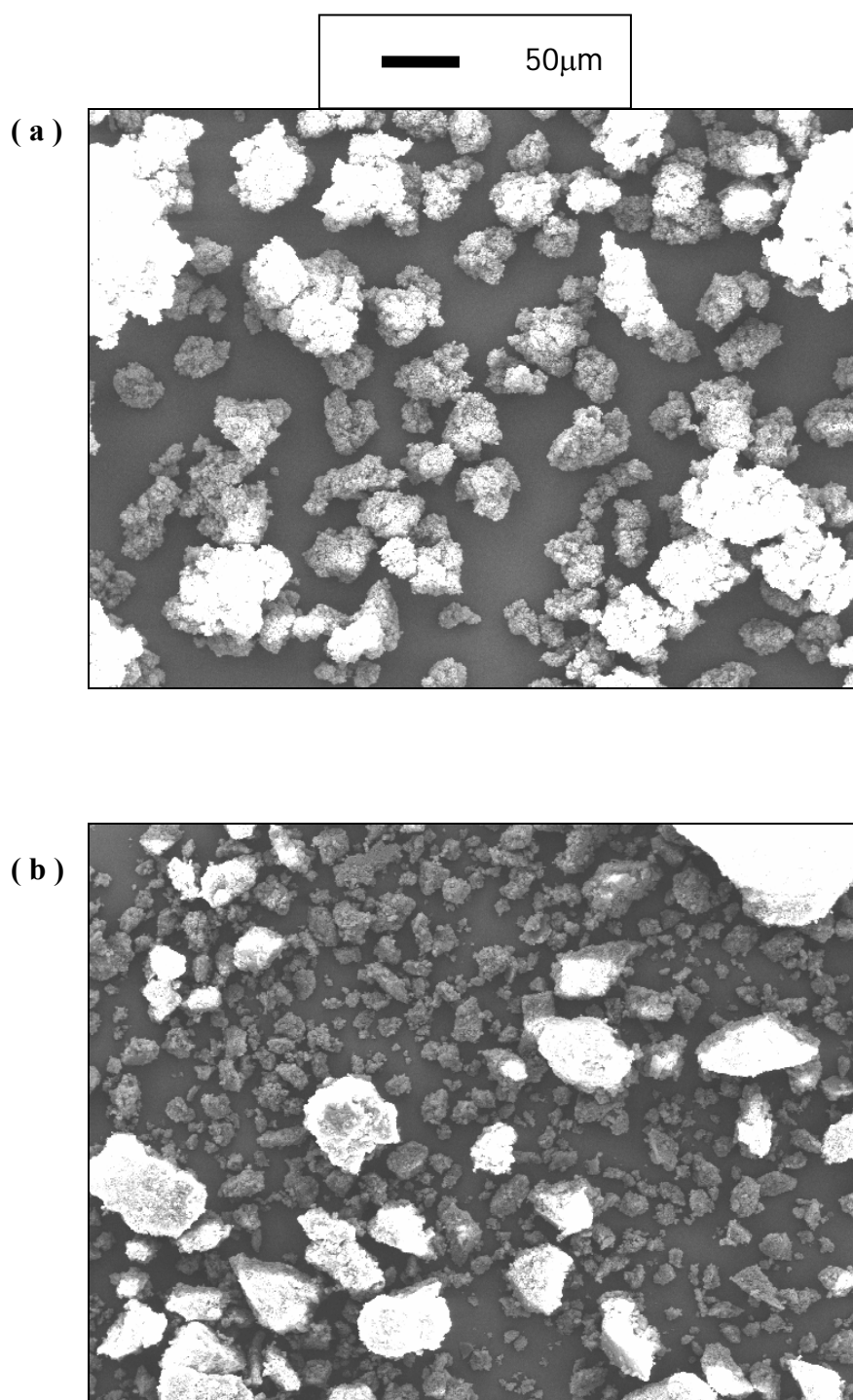


Figura 46. Polietileno obtenido en fase homogénea (a) a partir de Cp_2ZrCl_2 (b) a partir de RY1

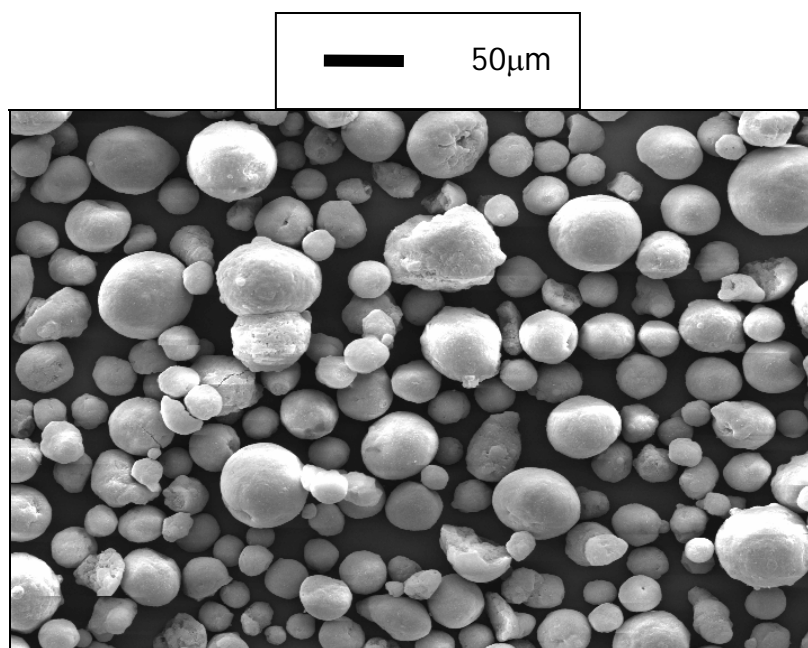


Figura 47. Sílice Grace Davison SYLOPOL 2408 sin tratar

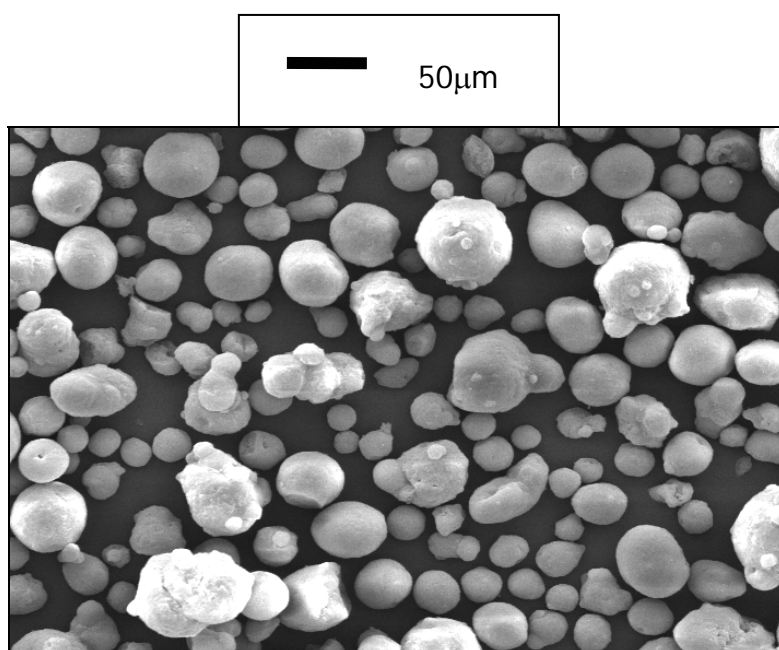


Figura 48. Sílice Grace Davison SYLOPOL 2408 tratada a 773 K en vacío

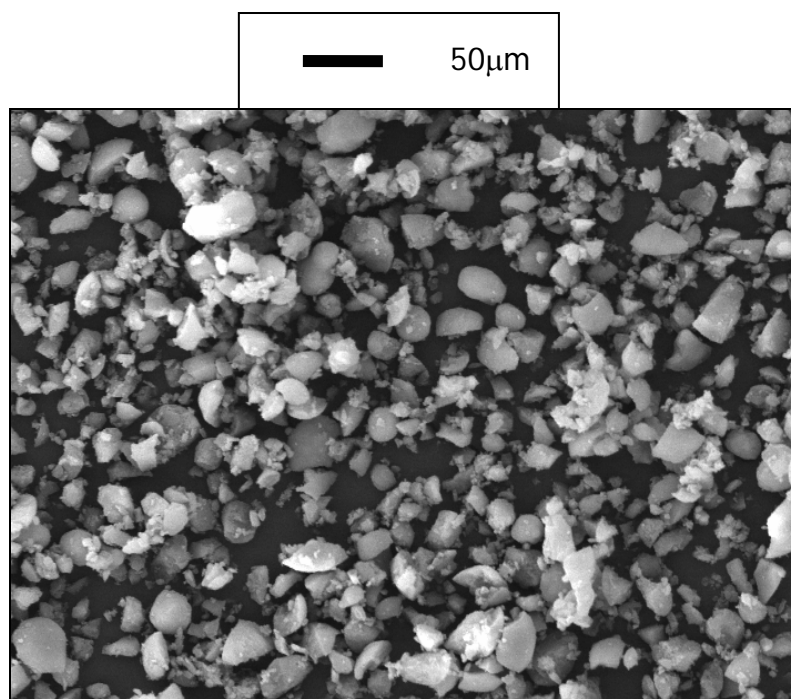


Figura 49. RY1.SiO₂(778) obtenido mediante agitación con núcleo

Cuando se fija un metaloceno sobre la sílice agitando durante 16 horas a 333 K con un núcleo magnético, se filtra, se lava con tolueno y se seca a vacío durante 16 horas se puede observar que las partículas se han triturado. Estas ya no presentan una morfología esférica ni un tamaño uniforme (**Figura 49**). Sin embargo, este mismo procedimiento realizado con un agitador de paletas sí permite conservar la morfología inicial de las partículas de la sílice (**Figura 50**). Esto nos muestra que es más conveniente la utilización de un agitador de paletas para tener un catalizador soportado interesante a nivel práctico, para poder conseguir un polímero con unas características apropiadas.

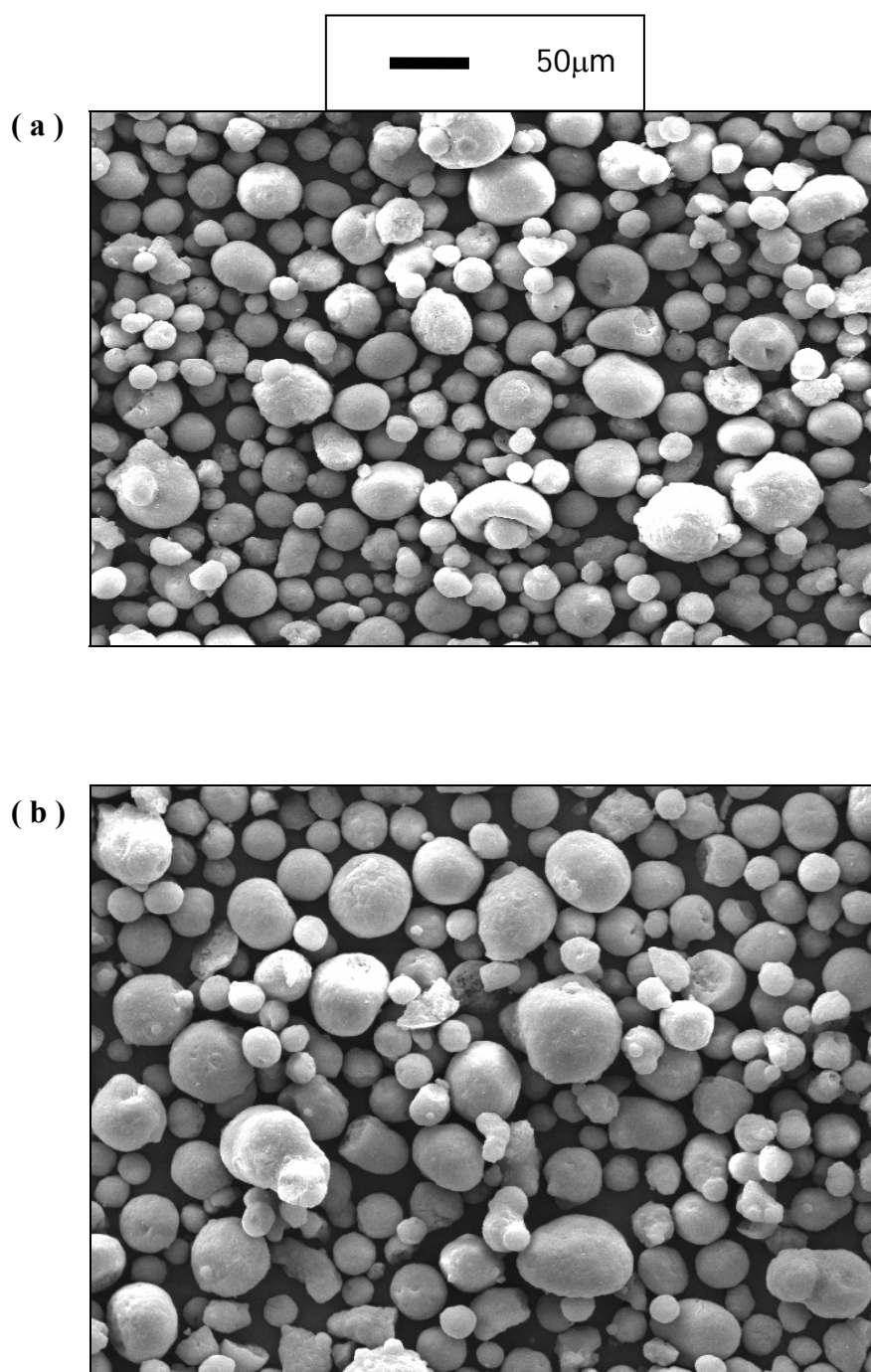


Figura 50. (a) 1.SiO₂(773) con paletas. (b) RY1.SiO₂(773) con paletas

Cuando el catalizador soportado con núcleo magnético, cuyas partículas se ha visto que no presentaban una morfología regular ni tamaño uniforme, es activado con MAO y se procede a la polimerización del etileno mediante agitación con núcleo magnético, se obtiene polietileno cuyas partículas presentan una morfología irregular y el tamaño no presenta uniformidad (**Figura 51**). El mismo resultado se obtiene cuando se realiza la polimerización con agitación con núcleo magnético usando un catalizador preparado con agitación de paletas (**Figura 52**). Esto es debido a la destrucción de las partículas de catalizador por esta agitación final, con lo que su uso no es apropiado para obtener un catalizador soportado, ni un polímero de interés.

Cuando el catalizador soportado directamente sobre la sílice, mediante agitación con paletas, es activado con MAO y se procede a la polimerización del etileno también con paletas, se obtiene polietileno cuyas partículas, formadas por agregados, presentan una morfología irregular y el tamaño no presenta uniformidad (**Figura 53**). La posible explicación de este hecho es que no se produce una distribución homogénea del precursor sobre las partículas de la sílice con este método, encontrándose sobre todo por la superficie, con lo que el polímero no crece uniformemente dentro de la partícula, lo cual produciría una fragmentación del soporte no uniforme durante el crecimiento del polímero, con lo cual no mantendría la morfología.²⁶⁹ También podría deberse a que se produzca un sobrecalentamiento a causa de que la reacción es exotérmica y las partículas se adhieran entre sí o que el polímero pierda su morfología original. La mala morfología también podría explicarse por un fenómeno de “leaching” tras activar el metaloceno soportado por MAO.²⁷⁰

Lo mismo se puede observar cuando el catalizador soportado es activado mediante TIBA y BrN (**Figura 54**). Se observan partículas de polímero formadas por agregados de otras partículas de polímero adheridas entre sí.

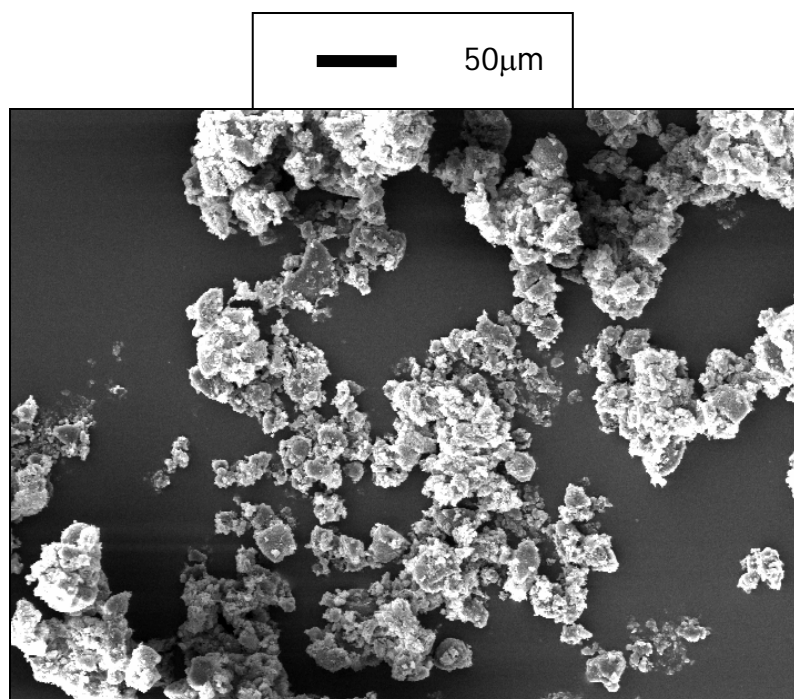


Figura 51. Polietileno a partir de $\text{RY1.SiO}_2(773)$ con agitación de núcleo

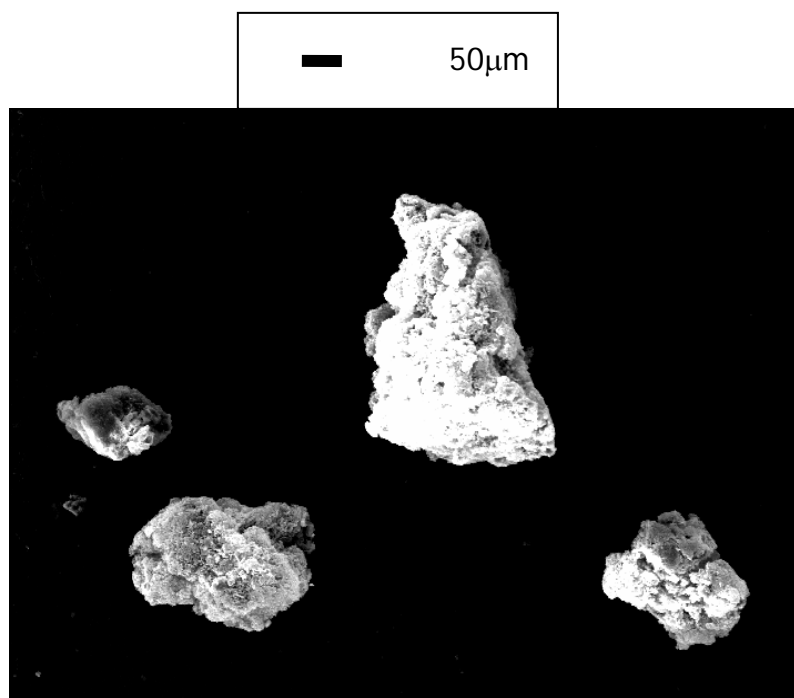


Figura 52. Polietileno a partir de $\text{RY1.SiO}_2(773)$ (paletas) con agitación de núcleo

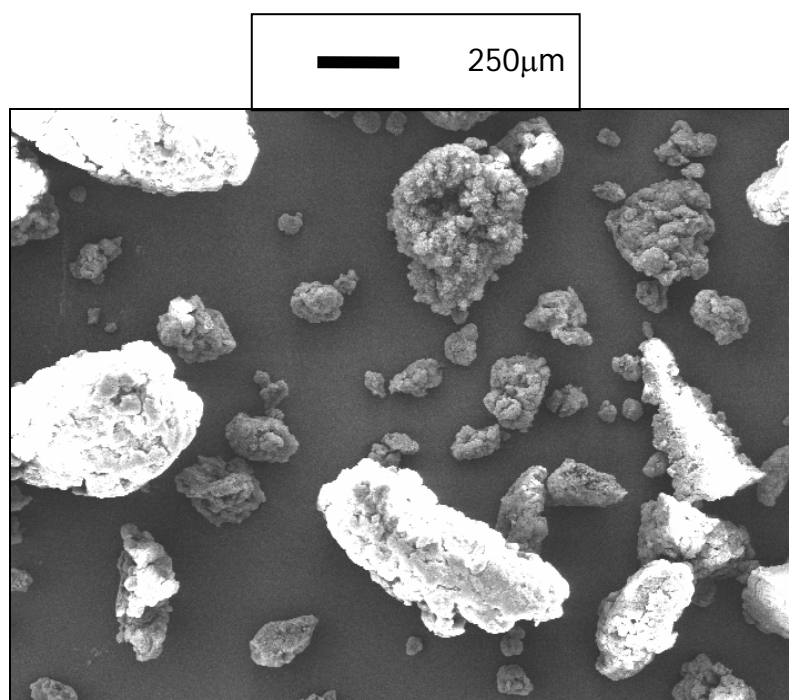


Figura 53. Polietileno a partir de RY1.SiO₂(773) con agitación de paletas

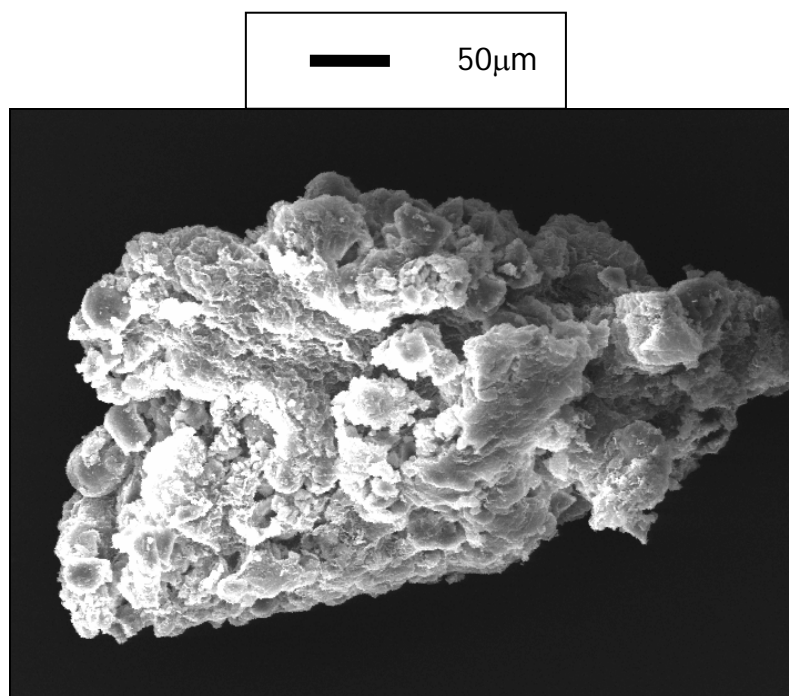


Figura 54. Polietileno a partir de RY1.SiO₂(773) + TIBA + BrN con agitación de paletas

Para el caso de los catalizadores preparados sobre la sílice que previamente ha sido modificada con MAO, donde se ha utilizado siempre un agitador de paletas, se puede observar que el polímero está formado por partículas más próximas a una réplica de las partículas esféricas del catalizador soportado original,^{100,157} con un tamaño medio ligeramente mayor que el de las partículas de partida, entre 70 y 100 μm (**Figura 55**). Debido a que la reacción de polimerización se lleva a cabo durante 30 minutos, es probable que se encuentre al principio de una etapa de crecimiento del polímero y fragmentación del soporte, por eso sólo se observa un ligero aumento en tamaño de partícula con respecto a la partícula de catalizador soportado.¹⁹² Para estos catalizadores cabe pensar que sí se da una distribución homogénea del precursor sobre las partículas del soporte, de tal forma que el crecimiento del polímero da lugar a una ruptura adecuada del soporte. El polímero crece desde fuera hacia el interior de la partícula de soporte, rompiéndola gradualmente.¹⁹² De esta forma se conseguiría estas partículas de polímero de morfología regular y tamaño uniforme. Además es probable que también se evite de este modo el problema del “leaching” como observaron van Grieken y colaboradores.²⁷⁰ Las superficies de estas partículas muestran además un aspecto fibroso de las cadenas de polímero que las forman debido al bajo rendimiento de la polimerización.

En conclusión, al menos desde el punto de vista de la morfología, parece que estos estudios preliminares muestran que el proceso de soportado de **RY1** sobre sílice modificada con MAO es más adecuado que el método de impregnación directa sobre la sílice.

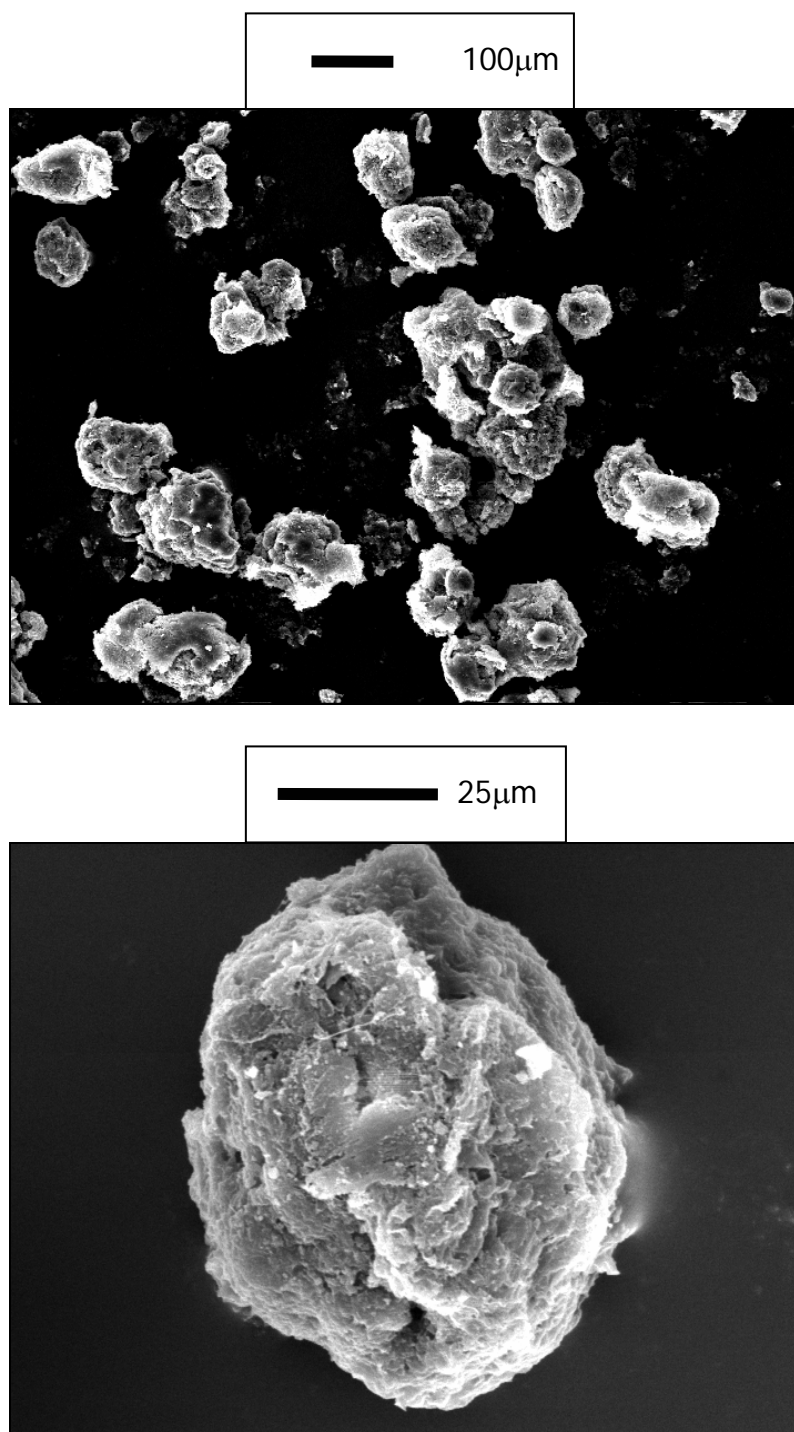


Figura 55. Polietileno a partir de RY1.[SiO₂(773)/MAO] con paletas

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

❖ La reacción entre el complejo Cp_2ZrCl_2 y la sílice $\text{SiO}_2(773)$, a temperatura media, produce el anclaje del metalloceno por reacción entre los grupos silanol ácidos y los puentes siloxano reactivos de la superficie, con los enlaces Zr-Cl. Este proceso da lugar a enlaces μ -oxo de las especies circonoceno con la superficie. Por otro lado, el complejo **RY1**, además de fijarse del mismo modo que el Cp_2ZrCl_2 , se fija también a través del grupo funcional O-SiMe₃, presente en la cadena sustituyente de su anillo, por reacción con los grupos siloxano reactivos. Esta reactividad hace que se fije más complejo **RY1** a la superficie de la sílice que el complejo Cp_2ZrCl_2 . Por otro lado, esta cadena actuará a modo de espaciador vertical, dando al metalloceno soportado una disposición más similar a la del complejo en situación homogénea, mostrando así una actividad mayor que el anterior en polimerización catalítica de etileno.

❖ Cuando la sílice fue modificada con EtOSiMe₃ ó con (Me₃Si)₂O, para crear una superficie con una baja concentración de grupos SiMe₃, la reacción con el metalloceno ocurre probablemente con la eliminación de ClSiMe₃ y la formación de las mismas especies μ -oxo. Esta ruta conduce a un mayor contenido de circonio soportado, una situación en contraste con las sílices modificadas con organosilanos previamente descritas. Estas especies tienen una moderadamente alta actividad en la polimerización de etileno tras ser activadas con una baja concentración de MAO.

❖ Altos grados de sililación con (Me₃Si)₂NH producen la desactivación de la superficie para la posterior reacción de anclaje del metalloceno a temperaturas medias. En este caso, sólo se encontraron bajas actividades catalíticas.

❖ La utilización de TIBA y B(C₆F₅)₃ para la activación del catalizador, en sustitución del MAO, no es una técnica efectiva, ya que en ningún caso se obtuvo un

catalizador activo. Por el contrario, el usar el borato de anilinio $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ se obtiene un catalizador heterogéneo activo en polimerización de etileno, pero no se supera la actividad mostrada al utilizar MAO como cocatalizador.

❖ Al utilizar otra ruta de inmovilización del metaloceno, fijando previamente el MAO sobre la sílice y posteriormente el metaloceno, se observa que se obtiene un catalizador más activo en polimerización de etileno para ambos metalocenos. Aquí también se puede ver como el complejo **RY1** así soportado muestra una actividad mayor que el complejo Cp_2ZrCl_2 .

❖ Para la preparación del catalizador soportado como para la reacción de polimerización de etileno, es más conveniente utilizar un reactor de agitación de paletas, que no destruye las partículas del soporte, dando lugar a unas partículas finales de polímero adecuadas ya que poseen una morfología bastante regular.

❖ La heterogeneización del metaloceno por impregnación directa no da lugar a un polímero de morfología regular y tamaño uniforme debido, probablemente, a una peor distribución del catalizador sobre la partícula de sílice y por la posibilidad de presentar fenómenos de “leaching” tras ser activado por MAO. Esto parece que no se presenta en el caso del catalizador soportado sobre una sílice modificada previamente con MAO ya que las partículas de polímero resultantes son réplicas aceptables de las partículas del soporte.

❖ El trabajo recogido en esta Memoria, y en un trabajo en paralelo con otros sistemas metaloceno, ha dado lugar, hasta la fecha, a dos publicaciones en revistas internacionales:

- Alonso, C.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Carrión, P.; Otero, A.; Sancho, J.; Villaseñor, E. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, *220*, 285
- Alonso-Moreno, C.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Carrión, P.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Sancho, J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2924.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Todd, M. *Eur. Chem. News*, **2001**.
- (2) Robinson, S. *Chem. Ind.* **2001**, 12, 377.
- (3) Bett, K. E.; Crossland, R.; Ford, H.; Gardner, A. K. *Proceedings of the Golden Jubilee Conference, The Plastics and Rubber Institute*, London, **1983**; p B1.1.
- (4) Chem. Ind. Newslett SRI Consult, **2000**; Vol. 3, 1.
- (5) Ziegler, K.; Holzkump, E.; Breil, H.; Martín, H. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- (6) Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- (7) Natta, G. *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.
- (8) Natta, G.; Corradini, P. *Atti Accad. Naz. Lincei Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Sec. II* **1995**, 5, 73.
- (9) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature (London)* **1951**, 168, 1039.
- (10) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- (11) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- (12) Wilkinson, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273.
- (13) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.

- (14) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- (15) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 625.
- (16) Sinclair, K. B.; Wilson, R. B. *Chem. Ind.* **1994**, 21, 857.
- (17) Kaminsky, W.; Arndt, M. *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 127, 143.
- (18) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; R., W. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.
- (19) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 255.
- (20) Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L. V.; Den Dauw, D. K.; Atwood, J. L. *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 345.
- (21) Yu, Z.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed* **1995**, 33, 1085.
- (22) Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. P. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507.
- (23) Kaminsky, W. *Catalysis Today* **1994**, 20, 257.
- (24) Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *Science* **1995**, 267, 217.
- (25) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, B.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- (26) Huang, J.; Rempel, G. L. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 459.
- (27) Krentzel, B. A.; Kleiner, V. I.; Stotskaya, L. L. *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*; VCH Publishers: Munich, **1997**.
- (28) Broene, R. D.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12569.
- (29) Waymouth, R.; Pino, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4911.

-
- (30) Hitchcock, S. R.; Situ, J. J.; Covel, J. A.; Olmstead, M. M.; Nantz, M. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 3732.
- (31) Halterman, R. L.; Ramsey, T. M. *Organometallics* **1993**, *12*, 2879.
- (32) Colletti, S. L.; Halterman, R. L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1005.
- (33) Chen, Z.; Halterman, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2276.
- (34) Collins, S.; Kuntz, B. A.; Hong, Y. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4151.
- (35) Sato, F.; Iijima, S.; Sato, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1981**, 180.
- (36) Halterman, R. L.; Ramsey, T. M.; Chen, Z. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2642.
- (37) Carter, M. B.; Schiott, B.; Gutiérrez, j.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11667.
- (38) Jaquith, J. B.; Gaun, J.; Wang, S.; Collins, S. *Organometallics* **1995**, *14*, 1079.
- (39) Hong, Y.; Kuntz, B. A.; Collins, S. *Organometallics* **1993**, *12*, 964.
- (40) Banovetz, J. P.; Stein, K. M.; Waymouth, R. *Organometallics* **1991**, *10*, 3430.
- (41) Kaminsky, W. *Transition Metal Catalyzed Polymerization*; Harwood ed.: New York, **1983**.
- (42) Kaminsky, W.; Miri, M.; Sim, H.; Woldt, R. *Makromol. Chem., Rapid Commun* **1983**, *4*, 417.
- (43) Alt, H. G.; Palackal, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 113.
- (44) Long, N. J. *Metallocenes*; Blackwell Science Ltd., **1998**.
- (45) Ciardelli, F.; Altomare, A.; Michelotti, M. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 149.
- (46) Togni, A.; Halterman, R. L. *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.
- (47) Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.

- (48) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396.
- (49) Phillips Petroleum Co., i.; Geerts, R. L.; Hill, T. G. US 5414180, **1995**.
- (50) Phillips Petroleum Co., i.; Geerts, R. L.; Hill, T. G. *Chem. Abstr.* **1995**, 123, 113086j.
- (51) Exxon Chemical Patents Inc., I.; Welborn, H. C. *Chem. Abstr.*, **1990**; Vol. 112, 199342x.
- (52) Exxon Chemical Patents Inc., I.; Welborn, H. C. EP 348126, **1993**.
- (53) Obrey, S. J.; Barron, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2456.
- (54) Obrey, S. J.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *Organometallics* **2001**, 20, 5162.
- (55) Radhakrishnan, K.; Cramail, H.; Deffieux, A.; François, P.; Momtaz, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 829.
- (56) Cramail, H.; Deffieux, A.; Pédeutour, J. N.; Radhakrishnan, K. *Macromol. Symp.* **2002**, 183, 113.
- (57) Atwood, J. L.; Hrnčir, D. C.; Priester, R. D.; Rogers, R. D. *Organometallics* **1983**, 2, 985.
- (58) Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 552.
- (59) Eilertsen, J. L.; Rytter, E.; Ystenes, M. *Vibrational Spectroscopy* **2000**, 2, 257.
- (60) Talsi, E. P.; Semikolenova, N. V.; Panchenko, V. N.; Sobolev, A. P.; Babushkin, D. E.; Shubin, A. A.; Zakharov, V. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 131.
- (61) Tritto, I.; Donetti, R.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Zannoni, G. *Macromolecules* **1999**, 32, 264.
- (62) Watanabi, M.; McMahon, N.; Harlan, C. J.; Barron, A. R. *Organometallics* **2001**, 20, 460.

-
- (63) Luhtanen, T. N. P.; Linnolahti, M.; Pakkanen, T. A. *Organometallic Chem.* **2002**, *648*, 49.
- (64) Zakharov, I. I.; Zakharov, V. A.; Potapov, A. G.; Zhidomirov, G. M. *Macromol. Theory Simul.* **1999**, *8*, 272.
- (65) Zakharov, I. I.; Zakharov, V. A. *Macromol. Theory Simul.* **2002**, *11*, 352.
- (66) Bryant, P. L.; Harwell, C. R.; Mrse, A. A.; Emery, E. F.; Gan, Z.; Caldwell, T.; Reyes, A. P.; Kuhns, P.; Hoyt, D. W.; Simeral, L. S.; Hall, R. W.; Butler, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12009.
- (67) Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Liu, J. K.; Ott, M.; Rytter, E.; Stovneng, J. A. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3106.
- (68) Chen, Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- (69) Pédeutour, J. N.; Radhakrishnan, K.; Ctramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1095.
- (70) Pasynkiewicz, S. *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- (71) Harlan, C. F.; Mason, M. R.; Barron, A. R. *Organometallics* **1994**, *13*.
- (72) Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- (73) Zurek, E.; Ziegler, T. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 3279.
- (74) Giannetti, E.; Nicoletti, G. M.; Mazzocchi, R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2117.
- (75) Tritto, I.; Mealares, C.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3963.
- (76) Siedle, A. R.; Lamanna, W. M.; Newmark, R. A.; Schroepfer, J. N. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 257.
- (77) Barron, A. R. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3197.

- (78) Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Panchenko, V. N.; Sobolev, A. P.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3845.
- (79) Lasserre, S.; Derouault, J. *Nouv. J. Chem.* **1983**, *7*, 659.
- (80) Harlan, C. F.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117.
- (81) Mäkelä, N. I.; Knuuttila, H. R.; Linnolahti, M.; Pakkanen, T. A.; Lesskelä, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3395.
- (82) Tritto, I.; Donetti, R.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Zannoni, G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1247.
- (83) Tritto, I.; Sacchi, M. C.; Li, S. X. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 101.
- (84) Gassmann, P. G.; Callstrom, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875.
- (85) Bühl, M.; Hopp, G.; von Philipsborn, W.; Beck, S.; Prosenc, M. H.; Rief, U.; Brintzinger, H. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 778.
- (86) Eisch, J. J.; Pombrick, S. I.; Zheng, G. X. *Organometallics* **1993**, *12*, 3856.
- (87) Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- (88) Belelli, P. G.; Branda, M. M.; Castellani, N. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *192*, 9.
- (89) Bryliakov, K. P.; Babushkin, D. E.; Talsi, E. P.; Voskoboynikov, A. Z.; Gritzo, H.; Schöder, L.; Damrau, H. R. H.; Wieser, U.; Schaper, F.; Brintzinger, H. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 894.
- (90) Sinn, H. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27.
- (91) Kaminsky, W. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 79.
- (92) Procedures of the Akzo Bulletin, **Febrero 1997**.
- (93) Kristen, M. O. *Top. Catal.* **1999**, *7*, 89.
- (94) Bochmann, M. *Top. Catal.* **1999**, *7*, 9.

-
- (95) Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1992**, *11*, 8.
- (96) Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912.
- (97) Horton, A. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3271.
- (98) Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Organometallics* **1994**, *13*, 2235.
- (99) Beck, S.; Prosenc, M. H.; Brintzinger, H. H.; Goretzki, R.; Herfert, N.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *111*, 67.
- (100) Musikabhumma, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 115.
- (101) Arlman, E. J. *J. Catal.* **1964**, *3*, 89.
- (102) Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- (103) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- (104) Oota, T.; Tange, M.; Kanamor, K.; Funabashi, H. *Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 262001.
- (105) Naga, N.; Mizunuma, K. *Polymer* **1998**, *39*, 5059.
- (106) Schaper, F.; Geyer, A.; Brintzinger, H. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 473.
- (107) Xu, Z.; Vanka, K.; Firman, T.; Michalak, A.; Zurek, E.; Zhu, C.; Ziegler, T. *Organometallics* **2002**, *21*, 2444.
- (108) Ribeiro, M. R.; Deffieux, A.; Portela, M. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224.
- (109) Chien, J. C. W.; Wang, B. P. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 15.
- (110) Chien, J. C. W.; Wang, B. P. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1988**, *26*, 3089.
- (111) SciFinder Scholar, *2004 Edition*, Copyright American Chemical Society
- (112) Kaminsky, W. U.S. Patent 4,431,788, **1984**.

- (113) Suga, Y.; Maruyama, Y.; Isobe, E.; Suzuki, T.; Shimizu, F. U.S. Patent 5,308,811, **1994**.
- (114) Hayashi, H.; Matono, K.; Asahi, S.; Uoi, M. U.S. Patent 4,564,647, **1986**.
- (115) Bailly, J. C.; Bres, P.; Chabrand, C.; Daire, E. U.S. Patent 5,106,804, **1992**.
- (116) Furtek, A. B.; Shinomoto, R. S. U.S. Patent 5,362,824, **1994**.
- (117) Kioka, M.; Kashiwa, N. U.S. Patent 4,921,825, **1990**.
- (118) Welborn, H. C. U.S. Patent 4,808,561, **1989**.
- (119) Burkhardt, T. J.; Murata, M.; Brandley, X. B. U.S. Patent 5,240,894, **1993**.
- (120) Tsutsui, T.; Yoshitsugu, K.; Yamamoto, K. U.S. Patent 5,308,816, **1994**.
- (121) Cheruvu, S.; Lo, F. Y.; Ong, S. C. U.S. Patent 5,420,220, **1995**.
- (122) He, D.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1991**, 29, 1603.
- (123) Collins, S.; Kelly, W. M.; Holden, D. A. *Macromolecules* **1992**, 25, 1780.
- (124) Marques, M. F. V.; Alcantara, M. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 9.
- (125) Cho, H. S.; Lee, W. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 191, 155.
- (126) Lee, D.; Yoon, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15, 841.
- (127) Lee, D.; Yoon, K. *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 185.
- (128) Woo, S. I.; Koo, Y. S.; Han, T. K. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 489.
- (129) Sancho, J.; Hidalgo, G.; Muñoz-Escalona, A.; Martinez-Nuñez, M. F.; Martin, C.; Lafuente, P.; Peña, B. Eur. Pat. Appl. 839836, **1998**.
- (130) Galan-Fereres, M.; Koch, T.; Hey-Hawkins, E.; Eisen, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 580, 145.
- (131) Soga, K.; Kaminaka, M. *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 1745.

- (132) Kaminaka, M.; Soga, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 367.
- (133) Dufrenne, N. G.; Blitz, J. P.; Meverden, C. C. *Microchemical Journal* **1997**, *55*, 192.
- (134) Sacchi, M. C.; Zucchi, D.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Dall'Occo, T. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 581.
- (135) dos Santos, J. H. Z.; Dorneles, S.; Stedile, F. C.; Dupont, J.; Forte, M. M. C.; Baumvol, I. J. R. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 11, 3529.
- (136) dos Santos, J. H. Z.; Krug, C.; da Rosa, M. B.; Stedile, F. C.; Dupont, J.; Forte, M. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *139*, 199.
- (137) Kröger-Laukkanen, M.; Peussa, M.; Lesskelä, M.; Invisto, L. *Applied Surface Science* **2001**, *183*, 290.
- (138) Bhatt, M. V.; Kulkarni, S. U. *Synthesis* **1983**, 249.
- (139) Lee, B. Y.; Oh, J. S. PCT/Kr 99/00169, **1999**.
- (140) Kaminsky, W.; Renner, F. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 239.
- (141) Chien, J. C. W.; He, D. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1603.
- (142) Chen, Y. X.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2093.
- (143) Chien, J. C. W. *Top. Catal.* **1999**, *7*, 23.
- (144) Kim, Y.; Han, Y.; Lee, M. H.; Yoon, S. W.; Choi, K. H.; Song, B. G.; Do, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 573.
- (145) Jezequel, M.; Dufaud, V.; Ruiz-Garcia, M. J.; Carrillo-Hermosilla, F.; Neugebauer, U.; Niccolai, G. P.; Lefebvre, F.; Bayard, F.; Corker, J.; Fiddy, S.; Evans, J.; Broyer, J.-P.; Malinge, J.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3520.
- (146) Mäkelä, N. I.; Nicholson, D. G.; Ramstad, A. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *200*, 323.

- (147) Ciardelli, F.; Altomare, A.; Bronco, S.; Oulderrahmania, L.; Masi, F. *Macromol. Symp.* **2000**, *156*, 147.
- (148) Krzystowczyk, N. L.; Diefenbach, S. P.; Burt, E. A. U.S. Patent 5,739,368, **1998**.
- (149) Krzystowczyk, N. L.; Diefenbach, S. P.; Lee, J. Y. U.S. Patent 5,856,255, **1999**.
- (150) Jacobsen, G. B.; Spencer, L.; Wauteraerts, P. L. *Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 87481.
- (151) Tsutsui, T.; Ueda, T. U.S. Patent 5,234,878, **1993**.
- (152) Gürtzgen, S. U.S. Patent 5,446,001, **1995**.
- (153) Becker, R. J.; Rieger, B. *Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 277885.
- (154) Kutschera, D.; Rieger, R. U.S. Patent 5,789,332, **1998**.
- (155) Becker, R. J.; Gürtzgen, S.; Kutschera, D. U.S. Patent 5,534,474, **1996**.
- (156) Bonini, F.; Fraaije, V.; Fink, G. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2393.
- (157) Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377.
- (158) Ciardelli, F.; Carlini, C.; Petrici, P.; Valentini, G. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1989**, *A26*, 327.
- (159) Branchini, D.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *261*, 57.
- (160) Razavi, A. *C R Acad. Sci. Paris Série Ilc, Chimie/Chemistry* **2000**, *3*, 615.
- (161) Bianchini, D.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *261*, 57.
- (162) Costa, V. I.; Belelli, P. G.; dos Santos, J. H. Z.; Ferreira, M. L.; Damiani, D. E. *J. Catal.* **2001**, *204*, 1.

- (163) Takahashi, T. U.S. Patent 5,026,797, **1991**.
- (164) Bidell, W.; Langhauser, F.; Moll, U.; McKenzie, I. D.; Fischer, D. *Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 115372.
- (165) Kioka, M.; Kashiwa, N. U.S. Patent 4,874,734, **1989**.
- (166) Jongsomjit, B.; Kaewbrajang, P.; Shiono, T.; Praserttham, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 7959.
- (167) Hlatkey, G. G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- (168) Coperet, C.; Chabans, M.; Saint-Arroman, R. P.; Basset, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 156.
- (169) Nicholas, C. P.; Ahn, H. S.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4325.
- (170) Jones, M. D.; Raja, R.; Thomas, J. M.; Johnson, B. F. G.; Lewis, D. W.; Rouzaud, J.; Harris, K. D. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4326.
- (171) McKittrick, M. W.; Jones, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3052.
- (172) McKittrick, M. W.; Jones, C. W. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1132.
- (173) Hay, J. N.; Raval, H. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3396.
- (174) Dever, C.; Deffieux, A.; Cramail, H.; Mastroianni, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 883.
- (175) Chang, M. *Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 143540.
- (176) Brinen, J. L.; Specu, A. N.; Tormaschy, K.; Russell, K. A. *Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 87480.
- (177) Upton, P. J.; Canich, J. M.; Hlalky, G. G.; Turner, H. W. *PCT Int. Appl. WO-9403506*; (Exxon Chemical Co.), **1994**.
- (178) Stevens, J. C.; Nerthamer, D. R. U.S. 5,064,802, **1991**.

- (179) Toshihito, S.; Kazuhiro, Y.; (Mitsubishi Chemical Co.): Eur. Pat. Appl. EP-728773, **1996**.
- (180) Moroz, B. L.; Semikolenova, N. V.; Nosov, A. V.; Zakharov, V. A.; Nagy, S.; O'Reilly, N. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 121.
- (181) Hlatkey, G. G.; Upton, D. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8019.
- (182) Tian, J.; Wang, S.; Feng, Y.; Li, J.; Collins, S. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *144*, 137.
- (183) Chien, J. C. W.; Tsai, M.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570.
- (184) Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3239.
- (185) Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2387.
- (186) Soga, K.; Lee, D. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1687.
- (187) Walzer, J. F. US 5643847, **1997**.
- (188) Lancaster, S. J.; O'Hara, S. M.; Bochmann, M. *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*; Kaminsky, W., Ed. Springer, Berlin, **1999**.
- (189) Bochmann, M.; Jiménez Pindado, G.; Lancaster, S. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 179.
- (190) Busico, V.; Cipullo, R.; Caporaso, L.; Angelini, G.; Segre, A. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 53.
- (191) Thorshaug, K.; Stovneng, J. A.; Rytter, E.; Ystenes, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7149.
- (192) Fink, G.; Tesche, B.; Korber, F.; Knoke, S. *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 77.
- (193) Muñoz-Escalona, A.; Méndez, L.; Sancho, J.; Lafuente, P.; Peña, B.; Michels, W.; Hidalgo, G.; Martínez-Núñez, M. F. *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Kaminsky, W., Ed. Springer, Heidelberg, **1999**.
- (194) Unger, K. K. *Phys. Chem.* **1975**, *79*, 149.

- (195) Bartram, M. E.; Michalske, T. A.; Rogers, J. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4453.
- (196) Morrow, B. A.; Gay, I. D. *Surfact. Sci. Ser* **2000**, *90*, 9.
- (197) Morrow, B. A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *57*, 161.
- (198) Hoffman, P.; Knoezinger, E. *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 188.
- (199) Lee, D. *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization, Technology and Education Publishers*; Sano, T., Uozumi, T., Nakatani, H., Terano, M., Eds. Tokyo, **2000**.
- (200) dos Santos, J. H. Z.; da Rosa, M. B.; Krug, C.; Stedile, F. C.; Haag, M. C.; Dupont, J.; Forte, M. C. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1978.
- (201) Soga, K.; Shiono, T.; Kim, H. J. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 3499.
- (202) Carney, M. J.; Shih, K.-Y. *Proceedings of 5th International Congress on Metallocene Polymers*, Düsseldorf, Germany, March 31 - April 1, **1998**; p 121.
- (203) dos Santos, J. H. Z.; Greco, P. P.; Stedile, F. C.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *154*, 103.
- (204) dos Santos, J. H. Z.; Greco, P. P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *154*, 103.
- (205) Ferreira, M. L.; Greco, P. P.; dos Santos, J. H. Z.; Damiani, D. E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *172*, 97.
- (206) Greco, P. P.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 233.
- (207) Haag, M. C.; Dupont, J.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 223.
- (208) Galland, G. B.; dos Santos, J. H. Z.; Stedile, F. C.; Greco, P. P.; Campani, A. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *210*, 149.
- (209) Britcher, L.; Rahiala, H.; Hakala, K.; Mikkola, P.; Rosenholm, J. B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5713.

- (210) Karol, F. J.; Wu, C.; Reichle, W. T.; Maraschin, N. J. *J. Catal.* **1979**, *60*, 68.
- (211) Azizi, N.; Saidi, M. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1457.
- (212) Hertl, W.; Hair, M. L. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2181.
- (213) Haukka, S.; Lakomaa, E. L.; Root, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5085.
- (214) Haukka, S.; Lakomaa, E. L.; Jylhä, O.; Vilhunen, J.; Hornytskyj, S. *Langmuir* **1993**, *9*, 3497.
- (215) Unger, K. K. *Porous silica, J. Chrom.*; Library 16 ed., **1979**.
- (216) Blümel, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2112.
- (217) Dubois, L. H.; Zegarski, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1191.
- (218) O'Keeffe, M.; Gibbs, G. V. *Chem. Phys.* **1984**, *81*, 876.
- (219) Bunker, B. C.; Haaland, D. M.; Ward, K. J.; Michalske, T. A.; Smith, W. L.; Binkley, J. S.; Melius, C. F.; Balfe, C. A. *Surf. Sci.* **1989**, *210*, 406.
- (220) Morrow, B. A.; Cody, I. A.; Lee, L. S. M. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2405.
- (221) Morrow, B. A.; Cody, I. A. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1998.
- (222) Fedushkin, I. L.; Dechert, S.; Schumann, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 4066.
- (223) Müller, C.; Vos, D.; Jutzi, P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127.
- (224) Müller, C.; Jutzi, P. *Synthesis* **2000**, *3*, 389.
- (225) Hagemeister, T.; Jutzi, P.; Stammli, A.; Stammli, A. G. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1255.
- (226) Flores, J. C.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8030.
- (227) Lee, I. M.; Gauthier, W. J.; Ball, J. M.; Iyengar, B.; Collins, S. *Organometallics* **1992**, *11*, 2115.
- (228) Okuda, J. *Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 8.

- (229) Okuda, J. *Top. Curr. Chem.* **1991**, 33, 291.
- (230) Coville, N. J.; du Plooy, K. E.; Pickl, W. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 116, 1.
- (231) Jutzi, P.; Redeker, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663.
- (232) Jutzi, P.; Redeker, T. *Organometallics* **1997**, 16, 1343.
- (233) van der Zeijden, A. A. H.; Mattheis, C. J. *Organomet. Chem.* **1999**, 584, 274.
- (234) van der Zeijden, A. A. H.; Mattheis, C.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1997**, 16, 2651.
- (235) Pattiasina, J. W.; Hissink, C. E.; de Boer, J. L.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7758.
- (236) Erker, G.; Korek, U. *Z. Naturforsch., B* **1989**, 44, 1593.
- (237) Chen, S.; Chen, Y. X.; Wang, J. *Chem. Abstr.* **1991**, 114, 24114.
- (238) Trouvé, G.; Laske, D. A.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 255.
- (239) Amor, J. I.; Burton, J. C.; Cuenca, T.; Gómez-Sal, P.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 153.
- (240) Sugimoto, R.; Asanuma, T. *Chem. Abstr.* **1989**, 112, 236036.
- (241) Sugimoto, R.; Asanuma, T. *Chem. Abstr.* **1989**, 112, 159190.
- (242) Takahashi, F.; Naito, Y.; Soga, K. *Chem. Abstr.* **1998**, 128, 167826.
- (243) Antberg, M.; Lüker, H.; Böhm, L. *Chem. Abstr.* **1989**, 111, 195585.
- (244) Song, W.; Shackett, K.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 375.
- (245) Schmid, M. A.; Alt, H. G.; Millus, W. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 101.
- (246) Alt, H. G.; R., Z. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 39.

- (247) Piccolrovazzi, N.; Pino, P.; Consiglio, G.; Sironi, A.; Moret, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 3098.
- (248) Severn, J. R.; Duchateau, R.; van Santen, R. A.; Ellis, D. D.; Spek, A. L.; Yap, G. P. A. *Dalton Trans.* **2003**, 2293.
- (249) Alonso-Moreno, C.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Carrión, P.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Sancho, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2924.
- (250) Bruynes, C. A.; Jurriens, T. K. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3966.
- (251) Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, **1999**.
- (252) Martin, C., Universidad de Alcalá, Facultad de Ciencias, **1998**.
- (253) Haag, M. C.; Krug, C.; Dupont, J.; Barrera, G.; dos Santos, J. H. Z.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *169*, 275.
- (254) Zhuraviev, L. T. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1993**, *74*, 71.
- (255) Duchateau, R.; Cremer, U.; Harmsen, R. J.; Mohamud, S. I.; Abbenhuis, M. C. L.; van Santen, R. A.; Meetsma, A.; Thiele, S. K. H.; van Tol, M. F. H.; Kranenburg, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 5447.
- (256) Lee, B. Y.; Oh, J. S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3194.
- (257) dos Santos, J. H. Z.; Ban, H. F.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 541.
- (258) Pédeutour, J. N.; Radhakrishanan, J.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Polym. Int.* **2002**, 973.
- (259) Deffieux, A.; Cramail, H.; Pédeutour, J. N. *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 1887.
- (260) Pédeutour, J. N.; Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1215.
- (261) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451.

-
- (262) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Mladenov, C.; Pedeutour, J. N.; Peruch, F. *Polym. Int.* **1999**, *48*, 257.
- (263) Lee, B. Y.; Oh, J. S. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 313.
- (264) Charoenchaidet, S.; Chavadej, S.; Gulari, E. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3240.
- (265) Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634.
- (266) Zhou, J.; Lancaster, S. J.; Walker, D. A.; Beck, S.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223.
- (267) Tait, P. J.; Ediat, R. *Proceedings of 5th International Congress on Metallocene Polymer, Metallocene Europe '98*, Düsseldorf, Germany, March, **1998**.
- (268) Ferreira, M. L.; Branda, M. M.; Damiani, D. E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *122*, 51.
- (269) Muñoz-Escalona, A.; Méndez, L.; Peña, B.; Lafuente, P.; Sancho, J.; Michiels, W.; Hidalgo, G.; Martínez-Núñez, M. F. *Annu. Tech. Conf-Soc. Plast. Eng.* **1999**, *57*, 2242.
- (270) van Grieken, R.; Calleja, G.; Serrano, D.; Martos, C.; Melgares, A.; Suarez, I. *Polymer Reaction Engineering* **2003**, *11*, 17.

